# Vakuumspektroskopie

von

**Dr. phil. habil. Hans Bomke**

an der Physikal.-Technischen Reichsanstalt, Berlin

Mit einem Geleitwort von

Prof. Dr. F. Paschen

Präsident i. R. der Physikal.-Technischen Reichsanstalt, Berlin

Mit 57 Abbildungen im Text

1 9 3 7

Leipzig / Verlag von Johann Ambrosius Barth

Meiner Frau

# Geleitwort

Auf jedem Teilgebiet der Physik, ganz besonders aber in der Spektroskopie, sind zusammenfassende Referate wichtig. Durch sie werden die in den verschiedensten Zeitschriften der Welt zerstreuten Abhandlungen gesammelt und die wichtigsten Fortschritte experimenteller und theoretischer Art hervorgehoben und geordnet. Gerade spektroskopische Referate haben dabei nicht nur für den Spektroskopiker, sondern auch für Astronomen und Chemiker heute ein beträchtliches Interesse erlangt. Während die großen Gebiete der im Sichtbaren und im normalen Ultraviolett ausgeführten Arbeiten bereits in vielen Darstellungen zusammenfassend referiert sind, von H. Kayser angefangen bis zu neueren kürzeren Referaten, ist seit dem Erscheinen des schönen Lymanschen Buches über die Spektroskopie im äußersten Ultraviolett nicht mehr zusammenfassend berichtet worden.

Wenn Herr Dr. Bomke nun über das jüngste Gebiet, die Spektroskopie des äußersten Ultraviolett, ausführlich referiert, so sollte man diese Arbeit besonders in dem Lande begrüßen, welches den Mann zu den Seinen zählt, der dieses Gebiet entdeckt hat, den Ingenieur Viktor Schumann, der mit den eigenen kargen Mitteln unter den größten Entbehrungen aus Interesse an der Sache in echtem Forscherdrange die großen Fortschritte errungen hat, die eine weitere Entwickelung ermöglichten, nämlich die Arbeiten von Lyman, von Millikan und Bowen und neuerdings die wundervollen Forschungen im Siegbahnschen Laboratorium in Uppsala, Forschungen, welche unsere Kenntnis über die Spektren und ihre Deutung ungemein gefördert haben. Auch einige deutsche Arbeiten, wie diejenigen von H. Beutler, gehören dazu. Der Verfasser hat sich mit großem Fleiß bemüht, eine vollständige Übersicht über alles zu geben. Er war dazu gut vorbereitet, denn er hat selber mit den

Der Verfasser möchte nicht verfehlen, Herrn Präsident Paschen für sein großes Interesse und für die einleitenden Zeilen seinen aufrichtig ergebenen Dank zu sagen. Ferner dankt der Verfasser allen Freunden und Kollegen, die ihn im Verlauf der Arbeit mit Ratschlägen und Hinweisen unterstützt haben.

Gern gedenkt der Verfasser auch der angenehmen Zusammenarbeit mit dem Verlage Johann Ambrosius Barth, der in jeder Weise die Wünsche des Verfassers berücksichtigte und durch die sorgfältige Drucklegung und die würdige Ausstattung des Buches zu dem Gelingen beigetragen hat.

Charlottenburg, im November 1936.

**H. Bomke**

# Inhaltsverzeichnis

# A. Einleitung

## Die historische Entwicklung der vakuumspektroskopischen Forschung

1. **Älteste Untersuchungen im kurzwelligen Ultraviolett.** Das sichtbare optische Spektrum erstreckt sich über das Wellenlängengebiet von etwa 7600 Å bis etwa 3900 Å, es umfaßt somit nurmehr den Bereich einer knappen Oktave. Die ersten Versuche, das Gebiet der Lichtwellen über den für das menschliche Auge sichtbaren Teil des Spektrums hinaus zu erweitern, liegen etwa 130 Jahre zurück, als nahezu gleichzeitig von W. Herschel (1800) das ultrarote und von H. Ritter (1803) das ultraviolette Spektrum entdeckt wurde. Ritter sowie nach ihm Wollaston benutzten zum Nachweis der neuen ultravioletten Strahlung mit Chlorsilber bestrichenes Papier, indem sie auf die bereits 1777 von Scheele aufgefundene Eigenschaft des Chlorsilbers zurückgriffen, sich unter der Einwirkung einer Sonnenlichtbestrahlung zu verfärben. Dieses bei der Entdeckung der ultravioletten Strahlen angewandte Verfahren stellt somit zugleich die erste Nutzbarmachung eines photographischen Prozesses für die spektroskopische Forschung überhaupt dar. Im Zuge der auf photographischem und spektroskopischem Gebiete in der Folge erzielten technischen Fortschritte gelang es später einer Reihe von Forschern, von denen hier nur E. Becquerel erwähnt sei, das ultraviolette Spektrum bis zu einer Wellenlänge von etwa 3400 Å herab aufzunehmen. Der Grund für die Begrenzung des ultravioletten Sonnenspektrums nach kurzen Wellen hin bei einer Wellenlänge von etwa 3300—3400 Å wurde 1852 von Stokes in der dort einsetzenden Absorption der für optische Instrumente gewöhnlich benutzten Glassorten erkannt. Bei Verwendung von Linsen und Prismen aus isländischem Kalkspat oder aus natürlichem Quarz konnte Stokes so das Sonnenspektrum bis in die Gegend von 3000 Å herab verfolgen. Bei Verwendung einer geeigneten künstlichen Lichtquelle (elektrischer Funken) an Stelle von Sonnenlicht konnte dagegen ein noch wesentlich kurz-

welligeres ultraviolettes Spektrum erhalten werden. Mit Quarzoptik und Aluminiumfunken erhielten so Stokes und unabhängig etwa zur selben Zeit auch Miller eine Linie bei 1850 Å als kürzeste bis dahin bekannte Strahlung. Kalkspat erwies sich für derartige Untersuchungen an der Grenze des Ultravioletts als weniger geeignet als Quarz, da derselbe in den normalerweise benötigten Schichtdicken bereits von 2150 Å an praktisch undurchlässig wird.

In den auf die Stokesschen Arbeiten folgenden Jahrzehnten gelang es trotz zahlreicher diesbezüglicher Bemühungen zunächst nicht, zu noch kürzeren Wellen vorzudringen. Dagegen gelang es 1880 Cornu, den physikalischen Grund für das Abschneiden des Sonnenspektrums bei 3000 Å zu entdecken. Die von Cornu zu diesem Zwecke ausgearbeitete Untersuchungsmethode, die mit geringen Änderungen auch heute noch bei allen derartigen Untersuchungen benutzt wird, beruht auf der Tatsache, daß je nach der Höhe des Beobachtungsortes über dem Meeresspiegel und je nach dem augenblicklichen Zenitabstand der Sonne eine Atmosphärenschicht von ganz verschiedener Dicke von dem Sonnenlicht durchstrahlt wird. Wenn nun, wie Cornu vermutete, die erwähnte kurzwellige Begrenzung des Sonnenspektrums durch die absorbierende Wirkung der Erdatmosphäre bedingt ist, so mußte je nach der Dicke der durchstrahlten Luftschicht eine etwas verschiedene kurzwellige Grenze des Sonnenspektrums gefunden werden, wie dies von Cornu und anderen Forschern in der Tat festgestellt werden konnte. Die genaue, photographisch eben noch feststellbare Grenzwellenlänge liegt nach neueren Untersuchungen (2) zwischen 2916 und 2911 Å, je nach der Meereshöhe des Beobachtungsortes. Cornu erhielt bereits das Resultat, daß bei Beobachtung an einem 868 m höher liegenden Orte die Grenze des Sonnenspektrums um etwa 10 Å nach kürzeren Wellen verschoben ist. Bei Zugrundelegung plausibler Annahmen über die Dichteverteilung in der Erdatmosphäre ergibt sich daraus, wie bereits von Cornu gefolgert wurde, daß eine Luftschicht von 10 m Länge bei Atmosphärendruck bis 2118 Å herab durchsichtig sein müßte. Bei einer Schicht von 1 m Dicke müßte die kurzwellige Absorptionsgrenze bei 1842 Å, bei einer Schicht von 10 cm sogar bei 1566 Å liegen. Wie die späteren Untersuchungen ergaben, ist aber eine derartige Extrapolation der Cornuschen Ergebnisse nicht statthaft. Einerseits ergaben

nämlich die im weiteren näher zu besprechenden Arbeiten von V. Schumann, daß auch bei Verwendung geringster Luftschichten vor dem Spektrographen die kurzwellige Grenze bei 1850 Å nicht wesentlich unterschritten wird. Andererseits haben, wie nur anbei erwähnt sein mag, neuere Messungen der atmosphärischen Absorption am Erdboden, die mit Hilfe der Resonanzlinie 2536 Å des Quecksilbers über Entfernungen von mehr als 6 km ausgeführt worden sind (3, 4), gezeigt, daß bei dieser längeren Wellenlänge die Luftabsorption sehr viel geringer ist, als aus einer Extrapolation der empirischen Formel von Cornu für diese Wellenlänge geschlossen werden konnte. In der Tat haben die zahlreichen neueren Untersuchungen dieser Frage auch ergeben, daß für die bei etwa 3000 Å einsetzende Absorption der Erdatmosphäre nicht die Luft selbst, sondern in erster Linie eine in einer Höhe von etwa 30 km befindliche ozonreiche Schicht verantwortlich zu machen ist. Zur Zeit, als Schumann seine berühmten Untersuchungen ausführte, die ihn zu dem Begründer der Vakuumspektroskopie machen sollten, war über die eben erwähnten Zusammenhänge jedoch noch nichts bekannt. Die Existenz der atmosphärischen Ozonschicht wurde vielmehr erst viel später, im Jahre 1913, durch die Untersuchungen von Fabry und Buisson (5, 6) erwiesen.

**2. Die Begründung der Vakuumspektroskopie durch Viktor Schumann.** Viktor Schumann gebührt das Verdienst, in jahrelanger mühevoller Forscherarbeit und auf Grund von Überlegungen, die für seine Zeit völlig neu waren, das extrem kurzwellige, unterhalb 1850 Å liegende Spektralgebiet entdeckt und damit der spektroskopischen Forschung ein neues und sehr wichtiges Arbeitsgebiet erschlossen zu haben. Es ist hier der Kürze halber nicht möglich, ausführlicher auf den interessanten und in jeder Weise bemerkenswerten Lebensweg Schumanns einzugehen. Es sei aber in diesem Zusammenhang auf den schönen Nachruf verwiesen, den O. Wiener im Auftrage der Sächsischen Akademie der Wissenschaften verfaßte (7), sowie auf eine ebensolche Notiz von Th. Lyman (8). Eine schöne Würdigung des Lebenswerkes Schumanns findet man, ebenso wie ein vollständiges Verzeichnis der gesamten wissenschaftlichen Veröffentlichungen Schumanns, auch in der schon eingangs erwähnten Monographie Lymans (1). Schumann, der 1841 in

der Nähe von Leipzig geboren wurde, war von Beruf Ingenieur und den größten Teil seines Lebens als Leiter einer Maschinenfabrik in Leipzig tätig. Er begann seine wissenschaftliche Forscherarbeit erst als Vierzigjähriger und auch dann, während vieler Jahre, konnte er dem physikalischen Experimentieren nur die neben seiner beruflichen Tätigkeit ihm verbleibende knappe Freizeit widmen. Es erscheint erstaunlich, daß Schumann dabei imstande war, die Wissenschaft gerade auf einem Gebiet, das bereits von zahlreichen Forschern bearbeitet worden war, durch grundlegende Entdeckungen zu bereichern, und wird noch bewunderungswürdiger, wenn man hört, daß Schumann während seines ganzen Lebens schwer leidend war. Die zunehmende Erkrankung zwang ihn schließlich 1903 zur völligen Aufgabe seiner physikalischen Arbeiten. Schumann erlebte es jedoch noch, daß die von ihm begründete vakuumspektroskopische Forschung auf den von ihm erstmalig beschrittenen Wegen von anderen Forschern weiterverfolgt und zu neuen großen Erfolgen geführt werden konnte. In den letzten Jahren seines Lebens — Schumann starb 1913 im Alter von 72 Jahren in Leipzig — wurden dem Entdecker des extrem kurzwelligen Lichtes noch zahlreiche Ehrungen zuteil, von denen hier nur die Ehrungen durch die Universität Halle (1894), durch die Wiener Akademie, die Smithonian Institution in Washington (1903) sowie die Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften erwähnt sein mögen. Die schönste Anerkennung der Verdienste Schumanns liegt jedoch unbestreitbar in der Tatsache, daß die von ihm ausgearbeiteten experimentellen Methoden auch heute noch für die Vakuumspektroskopie von großer Bedeutung sind, so daß man in gerechter Anerkennung dieser Leistungen das von Schumann der Forschung erschlossene Gebiet, das sich von 1850 bis etwa 1250 Å herunter erstreckt, allgemein als Schumannultraviolett bezeichnet.

Bei seinen ersten Beobachtungen ging Schumann von den schon erwähnten Feststellungen Cornus aus und versuchte, durch Verringerung des zwischen Lichtquelle und photographischer Platte liegenden Lichtweges eine kurzwelligere Grenze des Spektrums zu erhalten. Der benutzte Quarzspektrograph war diesem Zweck entsprechend mit Linsen der sehr kurzen Brennweite von nur 15 cm ausgerüstet. Zur Vermeidung von störendem diffusem Licht längerer Wellenlänge wurde ferner ein Spektrographenspalt

von nur $^1/_5$ mm Länge benutzt. Unmittelbar vor dem Spalt befand sich die Lichtquelle, ein starker Aluminiumfunken. Nach mühevollen Versuchen gelang es Schumann auf diese Weise im Jahre 1890 zunächst, die Stokessche Grenze bei 1850 Å zu unterschreiten und Aluminiumlinien bis 1820 Å herab aufzunehmen. Aus der gegenüber den Cornuschen Voraussagen nur geringen Erweiterung des kurzwelligen Spektrums zog Schumann den Schluß, daß außer der Absorption der Luft noch eine weitere unbekannte Absorption des kurzwelligen Lichtes innerhalb des Apparates wirksam sei. Nachdem Versuche über die Absorption von nur etwa $4 \cdot 10^{-6}$ cm dicken Gelatinehäutchen ergeben hatten, daß dieselben bereits eine starke Absorption in dem Gebiet zwischen 1850 und 1820 Å aufweisen, begann Schumann mit systematischen Versuchen zur Herstellung einer für das extreme Ultraviolett geeigneten gelatinefreien Photoplatte. Nachdem anfängliche Versuche mit völlig gelatinefreien Platten zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt hatten, gelang schließlich 1893 die Herstellung einer sehr gelatinearmen Emulsion, die bei genügender mechanischer Haftfähigkeit der Bromsilberkörner auf der Glasunterlage und bei guten allgemeinen photographischen Eigenschaften den geforderten hohen Grad von Durchlässigkeit für die extrem kurzwellige Strahlung besaß. Die so hergestellte neuartige photographische Platte, die man zu Ehren ihres Erfinders allgemein als Schumannplatte bezeichnet, ist bis auf den heutigen Tag das wichtigste und empfindlichste Mittel zur spektroskopischen Erforschung des vakuumspektroskopischen Gebietes geblieben.

Bereits die ersten Versuche Schumanns mit der neuen gelatinearmen Platte ließen erkennen, daß die nunmehr beseitigte Absorption des Lichtes in der Plattengelatine nicht der alleinige Grund für die Schwierigkeit gewesen war, in das Gebiet kürzerer Wellenlängen vorzudringen. Schumann ersetzte nun zunächst die Quarzoptik seines Spektrographen durch entsprechende Linsen und Prismen aus Flußspat, da er gefunden hatte, daß dieses Material in der Gegend von 1850 Å nur eine geringe Absorption zeigt, während Quarz bei diesen Wellenlängen schon sehr starke Absorption aufweist. Ferner kam Schumann nunmehr zu dem kühnen Schluß, daß offensichtlich die erwähnte Extrapolation aus den Cornuschen Messungen nicht statthaft ist,

sondern daß die atmosphärische Luft auch bei sehr geringen Schichtdicken in der Gegend von 1820 Å schon völlig undurchlässig ist und daß man, um kürzere Wellenlängen beobachten zu können, die gesamte optische Apparatur in ein evakuierbares Gefäß einbauen müsse. Auf diese Weise entstand im Jahre 1893 der erste Schumannsche Flußspatvakuumspektrograph. Bei dieser ersten Ausführung befand sich die Lichtquelle noch außerhalb des evakuierten Spektrographen, der zu diesem Zweck mit einem Fenster aus einer dünnen Flußspatplatte versehen war. Bereits die ersten Aufnahmen mit diesem Vakuumspektrographen ergaben ein äußerst linienreiches und starkes Spektrum, das sich weit über die frühere Grenze bei 1820 Å hinaus in das Kurzwellige erstreckte. In den folgenden Jahren, bis etwa 1900, verbesserte Schumann seinen Vakuumspektrographen noch verschiedentlich in technischer Hinsicht. Eine genaue Beschreibung des Schumannschen Spektrographen findet man beispielsweise in einer Veröffentlichung von C. Leiss (9), der damals nach den Schumannschen Originalangaben den Apparat herstellte. Im Gegensatz zu seinen ersten Untersuchungen mit dem Vakuumspektrographen verlegte Schumann bei den späteren Versuchen auch die als Lichtquelle benutzte Geißlerröhre in den evakuierten Raum des Spektrographen. Da insbesondere sich dabei ergeben hatte, daß Wasserstoff bei dem zum Betrieb des Geißlerrohres notwendigen geringen Druck in dem mit dem Flußspatspektrographen zugänglichen Spektralgebiet praktisch völlig durchlässig ist und zugleich bei Anregung im Geißlerrohr in dem neuentdeckten Gebiet ein helles und linienreiches Spektrum ergibt, untersuchte Schumann in der Hauptsache dieses Spektrum. Die von Schumann festgestellten zahlreichen Linien gehören, wie man heute weiß, zum größten Teil dem Spektrum des molekularen Wasserstoffs an, dessen restlose Erforschung und Deutung erst in den letzten Jahren gelang. Eine einzige starke Linie, die Schumann an der äußersten kurzwelligen Grenze des von ihm erhaltenen Spektrums beobachtete, ist in der Folge als eine Linie des atomaren Wasserstoffs erwiesen worden, nämlich als die bekannte Wasserstoffresonanzlinie 1215 Å. Neben diesen Untersuchungen am kurzwelligen Wasserstoffspektrum gehen auf Schumann auch die ersten qualitativen Beobachtungen über die Absorptionsspektren anderer einfacher Gase, vor allem Sauerstoff und Stickstoff,

zurück. Beispielsweise gelang ihm so der Nachweis, daß der kurzwellige Teil der neuentdeckten Strahlungen bereits von einer Luftschicht von nur 0,1 mm Dicke (bei Atmosphärendruck) vollständig absorbiert wird.

Ein erheblicher Mangel der vakuumspektroskopischen Untersuchungen Schumanns, den zu beheben Schumann selbst nicht mehr vergönnt war, bestand darin, daß es nach der Schumannschen Methode nicht möglich war, die Wellenlängen der in dem neuentdeckten Gebiet liegenden Linien zu bestimmen. Aus der nur bis 1850 Å herab bekannten Dispersionskurve des Flußspats extrapolierte zwar Schumann den Dispersionsverlauf für kürzere Wellen und schätzte so die Wellenlänge der oben erwähnten Linie des atomaren Wasserstoffs irrtümlich auf etwa 1000 Å. Wegen der bei 1215 Å schon fast vollkommenen Absorption des Flußspats ist es im allgemeinen kaum möglich, mit einem Flußspatspektrographen diese Linie noch zu erhalten, so daß man üblicherweise als kurzwellige Grenze des Schumanngebietes etwa 1250 Å angibt.

3. **Die Entdeckung des extrem kurzwelligen Vakuumultravioletts durch Th. Lyman.** Den zweiten bedeutsamen Wendepunkt in der Entwicklung der Vakuumspektroskopie stellen die 1905 beginnenden Untersuchungen des amerikanischen Spektroskopikers Th. Lyman (geb. 1874, Prof. Univ. Cambridge, Mass. U. S. A.) dar. Lyman führte an Stelle des von Schumann benutzten Prismenspektrographen das Beugungsgitter in die Vakuumspektroskopie ein (10), so daß es jetzt erstmalig möglich wurde, die Wellenlängen der beobachteten Strahlungen exakt zu bestimmen. Lyman erkannte ferner, daß die kurzwellige Begrenzung des von Schumann beobachteten Spektrums lediglich durch die Absorption des Flußspats bedingt ist und benutzte daher ein Konkavgitter, bei dessen Verwendung jegliches absorbierende Material zwischen der als Lichtquelle dienenden Entladungsröhre und der photographischen Platte vermieden werden konnte. Zur genauen Wellenlängenmessung arbeitete Lyman die Koinzidenzmethode aus, die bis heute die einzige experimentelle Methode der Wellenlängenbestimmung im extremen Ultraviolett geblieben ist. Nach dieser Methode, bei welcher die höheren Gitterordnungen der zu messenden kurzwelligen Linien mit bekannten langwelligen Linien in der ersten

Ordnung verglichen werden, konnte Lyman so die Wellenlängen der von Schumann beobachteten Linien des molekularen Wasserstoffs ausmessen und, wie schon oben erwähnt wurde, feststellen, daß die kürzeste von Schumann noch erhaltene Wellenlänge bei 1215 Å lag. Gegenüber dieser Schumannschen Grenze von 1215 Å konnte Lyman bereits bei seinen ersten Versuchen mit der neuen Apparatur das kurzwellige Spektrum bis auf 1000 Å herunter ausdehnen. In systematischer Fortsetzung der Untersuchungen konnte Lyman in den folgenden Jahren das kurzwellige Spektrum des Wasserstoffs bis etwa 900 Å herab verfolgen. Als wichtiges Resultat dieser Arbeiten ergab sich die Auffindung des zweiten und des dritten Gliedes der Grundserie des atomaren Wasserstoffs, deren erstes Glied die schon erwähnte Linie bei 1215 Å ist. Diese Serie des Wasserstoffs, die in Analogie zur Balmerserie den Übergang des Elektrons zur Bahn mit der Hauptquantenzahl $n = 1$ darstellt, bezeichnet man nach ihrem Entdecker allgemein als Lymanserie. 1916 konnte Lyman (11) auch die bei 911,76 Å liegende Konvergenzstelle der Serie genau festlegen. Durch diese Messung ergab sich damals eine sehr willkommene Prüfung und Bestätigung einer diesbezüglichen quantitativen Voraussage der Bohrschen Theorie. Anläßlich dieser letzterwähnten Untersuchung war Lyman bereits bis in das Gebiet bei 600 Å vorgedrungen und nach zwei weiteren Jahren (12) erreichte er 500 Å. Wie durch die Arbeiten Schumanns die im wesentlichen noch heute angewandte Untersuchungstechnik für das Gebiet des Flußspatultravioletts bis 1250 Å herab bestimmt wurde, so blieben die Arbeiten Lymans für die späteren Erforscher des extrem kurzwelligen Gebietes bis 500 Å herab vorbildlich. Der durch Lyman erzielte Fortschritt bestand, wie bereits erwähnt, vor allem in der Einführung des Konkavgitters in die Vakuumspektroskopie. Die im besonderen von Lyman benutzte Anordnung mit nahezu senkrechtem Lichteinfall wird noch heute bei vielen Untersuchungen im Vakuumgebiet angewandt und hat erst in den letzten Jahren in der Gitteraufstellung mit streifendem Einfall einen Konkurrenten, vor allem für das Gebiet der kürzesten Wellen, gefunden. Die erwähnten Arbeiten Lymans waren ferner von maßgeblicher Bedeutung für die Schaffung von neuen vakuumspektroskopischen Lichtquellen, sowie für die quantitative Untersuchung des Absorptionsvermögens

fester und gasförmiger Substanzen in jenem Gebiet. Durch diese Arbeiten ist Lyman, der auch heute noch als erfolgreicher Erforscher des extremen Ultravioletts tätig ist, neben Schumann zum Begründer der vakuumspektroskopischen Forschung geworden.

**4. Die Arbeiten von Millikan und Bowen. Die kurzwelligen Spektren hochionisierter Atome.** Kurze Zeit nachdem Lyman in das Gebiet von 500 Å vorgedrungen war, wurden von R. A. Millikan und seinen Mitarbeitern I. S. Bowen und R. A. Sawyer (13, 14) zahlreiche wichtige Verbesserungen der vakuumspektroskopischen Methoden geschaffen, die es diesen Forschern ermöglichten, seit 1918 in fortschreitendem Maße den Arbeitsbereich der Vakuumspektroskopie zu immer kürzeren Wellenlängen auszudehnen und neue und für die Entwicklung der Spektroskopie grundlegende Zusammenhänge zwischen den Gesetzmäßigkeiten der optischen Spektren und der Röntgenspektren aufzudecken. Millikan und seine Mitarbeiter benutzten wie schon Lyman vor ihnen Konkavgitter in der Anordnung mit senkrechtem Lichteinfall, doch verwendeten sie an Stelle von gewöhnlichen Konkavgittern, wie man sie allgemein bei der Untersuchung der langwelligen Lichtstrahlung benutzt, Spezialgitter, die unter ganz leichtem Druck des Teildiamanten hergestellt worden waren. Es hatte sich nämlich erwiesen, daß das Reflexionsvermögen gewöhnlicher optischer Beugungsgitter mit tiefen Gitterfurchen im Gebiet extrem kurzer Wellenlängen sehr gering wird, so daß unterhalb von etwa 500 Å mit derartigen Gittern im allgemeinen keine brauchbaren Spektren mehr erhalten werden können. Die erwähnten „leichtgeritzten" Gitter dagegen ergeben, wie Millikan und seine Mitarbeiter fanden, in derselben Anordnung mit senkrechtem Lichteinfall noch lichtstarke Spektren bis in das Gebiet zwischen 200 und 300 Å herunter, in einzelnen besonders günstigen Fällen sogar bis zu 150 Å. Der zweite Fortschritt gegenüber den früheren vakuumspektroskopischen Arbeiten bestand in der Einführung einer neuen, für die lichtstarke Anregung von kurzwelligen Vakuumspektren besonders geeigneten Lichtquelle, des Hochvakuumfunkens. Die Hochvakuumfunkenentladung, die bereits 1897 von R. W. Wood (15) angegeben worden war, ist, wie von Millikan jetzt entdeckt wurde, ganz besonders geeignet zur Anregung kurzwelligster Spektrallinien,

Glieder. Die einzige merkliche Abweichung, die bei Xenon vorliegt, indem dort nach der vakuumspektroskopischen Methode 9,53 Volt, nach der Elektronenstoßmethode 9,9 Volt ermittelt wurde, erklärt sich übrigens daraus, daß im Falle des Xenons mehrere Terme dicht beieinanderliegen, die zwar nach der spektroskopischen Methode, aber nicht mehr beim Elektronenstoßversuch getrennt werden können.

Tabelle I

| | Wellenlänge (Å) | Volt, spektroskopisch | Volt, Elektronenstoß |
|---|---|---|---|
| Helium . . | 584,33 | 21,12 | 21,2 |
| | 537,08 | 22,97 | 22,9 |
| | 522,17 | 23,62 | — |
| | 515,7 | 23,92 | — |
| Neon . . . . | 743,6 | 16,60 | 16,6 |
| | 735,8 | 16,78 | — |
| Argon . . . | 1066,8 | 11,57 | — |
| | 1048,3 | 11,78 | 11,5 |
| Krypton . | 1235,8 | 9,99 | 9,9 |
| | 1164,9 | 10,60 | 10,5 |
| Xenon . . . | 1469,5 | 8,40 | 8,3 |
| | 1295,7 | 9,53 | 9,9 |

**6. Die Verwendung des Gitters mit streifendem Einfall und der Anschluß der optischen Spektren an die Röntgenspektren.** Durch die erwähnten Arbeiten von Millikan, Bowen und Mitarbeitern und durch die seit 1922 einsetzenden neuen Arbeiten Lymans waren die allgemeinen Grundlagen der vakuumspektroskopischen Forschung bereits gegeben. Ein weiterer wesentlicher Fortschritt ergab sich für die Vakuumspektroskopie durch die vor nunmehr etwa 10 Jahren einsetzende Verwendung des Gitterspektrographen mit streifendem Lichteinfall an Stelle der früher ausschließlich benutzten Methode des senkrechten Einfalls. Diese Verbesserung, die im Anschluß an die bekannten Arbeiten H. A. Comptons und seiner Mitarbeiter (21) über die Beugung von streifend auf ein optisches Gitter auffallenden kurzwelligen Röntgenstrahlen seit 1928 von M. Siegbahn und seiner Schule (22) zu einer vakuumspektroskopischen Methode ausgestaltet wurde, ermöglichte es, über die von Millikan und

Bowen seinerzeit erreichte kurzwellige Grenze von 140 Å hinaus weiter in das Gebiet der kürzesten Wellenlängen vorzudringen und die solange zwischen dem Bereich der langwelligsten Röntgenstrahlen unterhalb von 100 Å und den kurzwelligsten optischen Spektren noch bestehende Lücke zu überbrücken. 1929 konnten so A. Ericson und B. Edlén (23) erstmalig optische Funkenspektren bis in das aus Untersuchungen der ultraweichen Röntgenstrahlen schon bekannte Gebiet unterhalb von 100 Å verfolgen und etwas später fand E. Ekefors (24) sogar eine dem optischen Spektrum des Aluminiums zuzurechnende Linie bei 45 Å auf. In allerletzter Zeit sind diese Untersuchungen von B. Edlén (25) bis auf etwa 30 Å herunter ausgedehnt worden, wobei unter anderem die Spektren von 18fach ionisierten Atomen erhalten werden konnten. Anderseits sind, wie hier nur erwähnt sein mag, in den letzten Jahren auch von seiten der Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen erfolgreiche Arbeiten zur Verfolgung der ultraweichen Röntgenspektren bis in das Gebiet von 600 Å herauf ausgeführt worden. Wegen der älteren diesbezüglichen Versuche sei auf die umfangreiche Siegbahnsche Monographie „Spektroskopie der Röntgenstrahlen" (22) verwiesen, wo auch die von den Methoden der hier behandelten optischen Vakuumspektroskopie in vielfacher Hinsicht abweichenden Untersuchungsmethoden der Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen ausführlich behandelt werden. In der letzten Zeit ist es, nachdem die früheren Autoren mittels der röntgenspektroskopischen Methode der Kristallbeugung bis zu einer Wellenlänge von 45 Å heraufgekommen waren, beispielsweise A. Karlsson (26) bei Benutzung der Kristalle von hochmolekularen gesättigten Fettsäuren bzw. von den Bleisalzen dieser Fettsäuren gelungen, Kristallbeugungsaufnahmen von ultraweichen Röntgenspektren bis 180 Å herauf aufzunehmen. Die anderen, oben erwähnten Untersuchungen ultraweicher Röntgenspektren größerer Wellenlängen wurden mit optischen Beugungsgittern erhalten, und zwar sowohl mit Plangittern wie auch mit Konkavgittern bei streifendem Einfall. Die optische Methode ist dann dieselbe wie die der eigentlich optischen Vakuumspektroskopie. Es gelten dann also insbesondere auch die im folgenden in dem Abschnitt über Vakuumgitterspektrographen ausführlich auseinandergesetzten methodischen und technischen Gesichts-

punkte. Auf die Erzeugung dieser extrem langwelligen Röntgenspektren selbst kann dagegen im Rahmen dieses Buches nicht eingegangen werden. Es sei abschließend nur noch bemerkt, daß durch derartige vergleichende Untersuchungen einer einmal als Röntgenstrahlung einer festen Antikathode, das andere Mal, beispielsweise mit Hilfe des Hochvakuumfunkens, als optische Strahlung des freien Atoms angeregten Strahlung sich wichtige Aufschlüsse über die Lage und die Struktur der Elektronenterme in Kristallen, insbesondere in Metallen, gewinnen lassen (27, 28).

7. **Untersuchungen über Absorptionsspektren im extremen Ultraviolett.** Über die Absorption fester und gasförmiger Körper, insbesondere über die Absorptionsspektren von Molekülen und Atomen, war bis vor wenigen Jahren kaum etwas bekannt. Es lag dies vor allem an dem Mangel geeigneter Lichtquellen für die Erzeugung eines starken kurzwelligen Emissionskontinuums. Wenn man von den nurmehr qualitativen älteren Untersuchungen Schumanns und Lymans absieht, lag bis etwa 1926 nur eine umfangreichere diesbezügliche Untersuchung im Gebiet des Vakuumultravioletts, die von J. J. Hopfield und S. W. Leifson (29), vor. Bei dieser Untersuchung wurde zudem das Wasserstoffkontinuum verwendet, das sich nur bis etwa 1600 Å herab in das Vakuumultraviolett erstreckt. Die Verhältnisse haben sich jedoch seit den letzten Jahren grundlegend geändert, da heute Methoden zur Erzeugung von starken kontinuierlichen Emissionsspektren für jeden praktisch in Frage kommenden Bereich des Vakuumgebietes zur Verfügung stehen. Es sind dies einerseits das 1930 von J. J. Hopfield (30) entdeckte Heliumkontinuum zwischen 600 und 900 Å, andererseits das zwar bereits 1924 von Th. Lyman (31) gefundene, aber erst in den letzten Jahren technisch durchentwickelte sogenannte Lymankontinuum, das man heute in genügender Intensität für jeden Spektralbereich zwischen 200 und 2000 Å herstellen kann. Infolgedessen gelang es seitdem, nicht nur die Absorptionsspektren zahlreicher fester Körper im Gebiet der Vakuumwellen genau zu messen, sondern insbesondere auch wichtige Untersuchungen über in Absorption erscheinende kurzwellige Molekülspektren auszuführen, die zum Teil schon zu einer weitgehenden Analyse solcher kurzwelliger Spektren ausgestaltet werden konnten und für die Kenntnisse

vom Molekülbau von erheblicher Bedeutung geworden sind. Soweit es der Rahmen dieser Darstellung zuläßt, werden die Forschungsergebnisse über kurzwellige Molekülspektren in einem späteren Kapitel behandelt werden. Ebenso werden die neuen Untersuchungen über die optische Anregung innerer Elektronen, die vor wenigen Jahren erst zur Auffindung einer völlig neuen Art von optischen Spektren durch die neuzeitlichen Arbeitsmethoden der Vakuumspektroskopie geführt haben (H. Beutler und Mitarbeiter), an späterer Stelle zu behandeln sein, so daß hier der kurze Hinweis darauf genügen kann. Abschließend kann zur Charakterisierung des Standes der vakuumspektroskopischen Forschung gesagt werden, daß heute einerseits die technischen Methoden der Vakuumspektroskopie derart weitgehend durchgebildet sind, daß es möglich sein dürfte, jedes gewünschte Vakuumspektrum in Emission und in Absorption herzustellen und zu untersuchen, daß anderseits auch die Theorie der Atom- und Molekülspektren heute wenigstens in allgemeinen Zügen fertig vorliegt, so daß die vakuumspektroskopischen Beobachtungstatsachen auf der Grundlage gesicherter Theorien gedeutet werden können. Die moderne Vakuumspektroskopie ist so ein besonders schönes und treffendes Beispiel dafür, daß in der Forschung theoretische und experimentelle Fortschritte zusammengehen, indem jeder Erfolg der einen Seite sofort auch die andere fördert und zu neuen Verbesserungen Anlaß gibt. In diesem glücklichen Zusammentreffen liegt es auch im wesentlichen begründet, daß seit einigen Jahren in so zahlreichen Laboratorien und Instituten vakuumspektroskopisch gearbeitet wird.

8. **Zusammenfassende Literatur über Forschungsergebnisse und Methoden der Vakuumspektroskopie.** Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, liegt an umfangreicheren Darstellungen bisher nur das berühmte, 1928 in der zweiten Auflage erschienene Buch von Th. Lyman (1) vor. Außer dieser umfangreicheren Darstellung sind begreiflicherweise im Laufe der Zeit verschiedene kürzere Darstellungen und zusammenfassende Berichte in Fachzeitschriften erschienen. Obwohl es sich hierbei nur um kürzere Referate handelt, von denen die meisten zudem in sachlicher Hinsicht bereits veraltet sind, seien dieselben hier der Vollständigkeit halber doch aufgeführt. Es erschienen so im Jahre 1926 von

I. S. Bowen (32) sowie auch von Th. Lyman (33) kurze diesbezügliche Berichte. Ein allgemeinverständlich gehaltener Artikel über das Arbeitsgebiet der Vakuumspektroskopie, der mit einer Reihe von Abbildungen versehen war, erschien ferner im selben Jahre in deutscher Sprache von H. Sponer (34). In den folgenden Jahren sind derartige zusammenfassende Berichte nicht mehr erschienen, obgleich, wie bereits gesagt worden ist, gerade in diesen letzten 10 Jahren sehr erhebliche Fortschritte auf vakuumspektroskopischem Gebiet erzielt worden sind. Kürzlich wurde daher von dem Verfasser (35) eine umfangreichere Zusammenstellung der in den letzten Jahren, seit etwa 1928, erschienenen verschiedenen vakuumspektroskopischen Arbeiten gegeben, mit der der Versuch unternommen wurde, die hauptsächlichsten erzielten Fortschritte in einem Überblick zu geben. Im Rahmen einer derartigen kurzen zusammenfassenden Darstellung ist es naturgemäß nicht möglich, eine eingehendere Behandlung der verschiedenen neueren Methoden und Ergebnisse zu geben, obwohl eine derartige ausführliche Zusammenstellung sehr erwünscht gewesen wäre. Aus dieser Sachlage entstand der Plan zur vorliegenden Monographie, deren Zweck auch bereits im Vorwort ausführlich dargetan worden ist.

## B. Die Methoden der Vakuumspektroskopie

Da bereits in dem vorhergehenden Kapitel über den Wellenlängenbereich der Vakuumspektroskopie sowie über die allgemeinen Untersuchungsmethoden, die in den verschiedenen kurzwelligen Gebieten angewandt werden müssen, das Wichtigste gesagt worden war, erübrigt sich eine nähere Erklärung der in der nachstehenden Tab. II nochmals zusammengefaßten diesbezüglichen Angaben.

Wellenlängen werden im Gebiet des Vakuumultravioletts ebenso wie im sichtbaren Spektralgebiet in den bekannten Ångströmeinheiten gemessen. Ein Ångström ist bekanntlich gleich $10^{-8}$ cm, so daß 1 $\mu$ bzw. 1000 m$\mu$ somit 10000 Å entsprechen. Im Gebiet des Vakuumultravioletts ist es, worauf man beim genauen Vergleich von Wellenlängenangaben in verschiedenen Spektralgebieten unter Umständen achten muß,

Tabelle II

| Gebiet | Wellenlänge | Eigenschaften | Spektrograph |
|---|---|---|---|
| Normales Ultraviolett | 3300 Å | Glasabsorption | Quarzspektrograph oder gewöhnliches Gitter |
| Schumannultraviolett | 1850 Å | Quarz- und Luftabsorption, Grenze der Verwendung gewöhnlicher Photoplatten | Vakuumspektrograph mit Flußspatprisma oder Konkavgitter |
| Lymangebiet . . . . | 1250 Å | Flußspatabsorption | |
| | 1100 Å | LiF-Absorption | |
| Extremes Vakuumultraviolett. . . . | 500 Å | Anwendungsgrenze für gewöhnliche Gitter bei senkrechtem Einfall | Gitter mit senkrechtem od. streifendem Einfall |
| | 140 Å | Grenze für leichtgeritzte Gitter bei senkrechtem Einfall | Gitter mit streifendem Einfall |
| Ultraweiche Röntgenstrahlen . . . . . | 30 Å | Augenblickliche kurzwellige Grenze der optisch. Spektren (Edlén, 1936) | Übergang zu Röntgenmethoden (Kristallbeugung, Plangitter) |

üblich, die diesbezüglichen Werte in Vakuumwellenlängen anzugeben, während im Sichtbaren und im langwelligen Ultraviolett bis zu 2000 Å herab die Wellenlängenmessungen in Luft ausgeführt werden und meistens auch diese Luftwerte in den diesbezüglichen Meßtabellen angegeben werden. Für die Umrechnung von Luftwellenlängen auf Vakuumwellenlängen gilt die einfache Beziehung

$$\lambda_{\text{vac}} = n \cdot \lambda_{\text{Luft}} ,$$

in welcher $n$ der Brechungsexponent der Luft für die betreffende Wellenlänge ist.

Zwischen der Wellenlänge $\lambda$ und der Frequenz $\nu'$ besteht ferner die bekannte Beziehung

$$\lambda = \frac{c}{\nu'} ,$$

aus der man erkennt, daß die Anzahl der Schwingungen, die auf ein bestimmtes Wellenlängenintervall entfällt, mit abnehmender Wellenlänge gemäß der Formel

$$\Delta \nu' = \frac{c \cdot \Delta \lambda}{\lambda^2}$$

ansteigt.

An Stelle der Frequenz selbst wird jedoch im allgemeinen in der Spektroskopie, so vor allem zur Charakterisierung von Termwerten, bei der Messung von Linienaufspaltungen usw., einfacher der direkte reziproke Wert der Vakuumwellenlängen benutzt, der als „Wellenzahl" bezeichnet wird. Einheit der Wellenzahl ist ein $cm^{-1}$. Da die Frequenz und somit auch die Wellenzahl einer Strahlung proportional der Quantenenergie derselben ist, wird die Wellenzahl zugleich als Maß der Energie von Spektralübergängen und von Termen eines Atoms gebraucht. 1 $cm^{-1}$ entspricht einem Energiewert von 2,843 cal/Mol oder $1{,}962 \cdot 10^{-16}$ erg/Molekül oder $1{,}2334 \cdot 10^{-4}$ e.V (Elektronenvolt).

## I. Optische Instrumente

### a) Der Flußspatspektrograph

**1. Die Absorption der optischen Substanzen im Vakuumultraviolett.** Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, sind für die Herstellung von optischen Linsen und Prismen für das Schumanngebiet nur Flußspat und Lithiumfluorid wirklich geeignet. Flußspat ist im allgemeinen bis etwa 1250 Å herab durchlässig, Lithiumfluorid, das neuerdings neben Flußspat eine gewisse Bedeutung gewonnen hat, sogar bis 1100 Å herunter. Andere Substanzen, die gegebenenfalls wenigstens im langwelligen Schumanngebiet an Stelle von Flußspat noch verwendet werden könnten, sind Steinsalz, Kalkspat und Sylvin. Genaue Daten über die Absorption dieser Stoffe an der Grenze des Schumanngebietes findet man in dem Kayserschen Handbuch (36), sowie in dem Landolt-Börnsteinschen Tabellenwerk (37). Eine kurze diesbezügliche Zusammenstellung gibt auch Lyman in seinem Buch (1), Seite 13—16. Nach diesen Feststellungen kommt es bei allen diesen Stoffen sehr auf den Reinheitsgrad des Materials an. Schon sehr geringe, chemisch kaum nachweisbare Spuren von

Verunreinigungen können die Absorptionsverhältnisse vollkommen verändern. Trotzdem ergibt sich, daß, auch bei Verwendung wirklich reiner Substanzen, die Durchlässigkeit jener erwähnten Substanzen nicht wesentlich die Grenze von 1800 Å unterschreitet. Eine gewisse Bedeutung gewinnen derartige Substanzen auch für das Arbeiten im Schumanngebiet, wenn man sie nur in sehr geringer Schichtdicke verwendet. Beispielsweise ist es so möglich, aus Quarz, der in normaler Schichtdicke schon bei 1850 Å völlig absorbiert, sehr dünne, nur einige zehntel Millimeter starke, unter Umständen noch dünnere Quarzfenster herzustellen, die bis in die Gegend von 1500 Å noch merklich durchlässig sein können. Lyman, der bei derartigen Versuchen Quarzplättchen von 0,2 mm Dicke, die aus gutem kristallinem Material geschliffen worden waren, benutzte, fand noch bei 1450 Å eine geringe Durchlässigkeit (38). Bei einer Schichtdicke von 2 mm ergab dieselbe Quarzprobe, die sich offensichtlich durch große Reinheit auszeichnete, noch Durchlässigkeit bis 1600 Å herab. Als Material für optische Linsen und Prismen kommen Substanzen außer Lithiumfluorid und Flußspat für die Verwendung in optischen Instrumenten jedoch nicht in Frage. Flußspat, $CaF_2$, gehört dem kubischen System an, ist also im Gegensatz zu Quarz ein isotroper Körper. Die Durchlässigkeitsgrenze des Flußspats, der in Form von großen klaren Stücken natürlich vorkommt, wird in der Literatur allgemein zu etwa 1250 Å angegeben. Die Absorption dieses Minerals im Gebiet der Schumannstrahlung ist jedoch außerordentlich von dem Reinheitsgrad der Kristalle abhängig und schwankt daher von Fundstück zu Fundstück in den weitesten Grenzen. Die Gegenwart von Verunreinigungen erkennt man oft bereits an einer schwachen Verfärbung der Kristalle, jedoch können auch im Sichtbaren völlig klar und fehlerfrei erscheinende Stücke unter Umständen für die Verwendung im Vakuumgebiet ungeeignet sein. Naturgemäß hängt die Stärke der Absorption des kurzwelligen Lichtes auch von der Dicke der durchstrahlten Kristallschicht ab. Bei den ziemlich erheblichen Schichtdicken, wie man sie normalerweise für die Prismen und Linsen eines Flußspatvakuumspektrographen benutzen muß, ist die Absorption vieler Flußspatstücke bei 1350 Å bereits so stark, daß eine Untersuchung des kurzwelligeren Schumanngebietes nicht mehr möglich ist. Um unterhalb von 1300 Å noch

mit dem Flußspatspektrographen arbeiten zu können, sind auf jeden Fall sehr gute und völlig reine Kristalle notwendig, die in der meistens benötigten Größe bereits ziemlich selten und dementsprechend teuer sind. Lyman (Buch, S. 63 ff.) bestimmte mit dem Vakuumgitterspektrographen die Durchlässigkeitsgrenze einer größeren Anzahl von Flußspatproben verschiedener Herkunft. Die allerbesten Stücke erwiesen sich bis 1230 Å herab als noch durchlässig. 10 von 57 untersuchten Proben waren dagegen im Kurzwelligen nicht durchlässiger als eine Quarzplatte von 1 mm Dicke. S. W. Leifson (39) stellte als äußerste Grenze der Durchlässigkeit an einigen Stücken 1215 Å fest. Damit steht in Einklang, daß V. Schumann, dem Flußspatstücke von hervorragender optischer Qualität zur Verfügung standen, auf der kurzwelligen Grenze seiner Spektrogramme noch die erste Linie der Lymanserie, 1215 Å, erhielt. Nach eingehenden diesbezüglichen Feststellungen von E. Abbe (40) stammten die Flußspatstücke, die dieses hervorragende Durchlässigkeitsvermögen zeigten, sämtlich aus einer 1832 in der Nähe des Brienzer Sees entdeckten Fundstelle, die aber leider heute bereits völlig erschöpft ist. Wie Abbe berichtet, hatte man ursprünglich die größten Flußspatstücke, darunter solche von mehr als 100 Zentner, deren großen Wert für die Herstellung optischer Instrumente man damals noch nicht erkannte, auf Flußsäure verarbeitet. Als viele Jahre später die Fundstelle auf Veranlassung der Firma Zeiss wieder aufgesucht wurde, erwies sich die Höhle als völlig ausgebeutet. Nur die kleineren Stücke des Fundes, die zunächst von Mineralienhändlern bzw. von Museen gekauft worden waren, konnten später noch aufgefunden und zum Teil so für die Verwendung in der Vakuumspektroskopie gerettet werden. Lyman (Buch, S. 65) berichtet ferner über Flußspatfunde in Westmoreland, New Hampshire, U. S. A., wo man u. a. eine schwach grünlich gefärbte Spielart fand, die fast dieselben günstigen Eigenschaften im Kurzwelligen zeigt wie gute farblose Stücke. Es muß in diesem Zusammenhang jedoch betont werden, daß im Gegensatz zu der Schwierigkeit, größere Flußspatstücke mit für die Zwecke der Vakuumspektroskopie ausreichendem Durchlässigkeitsvermögen zu bekommen, kleine Flußspatstücke, bis zu Dimensionen von etwa 15 × 15 × 10 mm herauf, auch heute noch ohne Schwierigkeit und zu billigem Preise erhältlich sind. Derartige kleine

Flußspatstücke, die oft sehr gute Durchlässigkeitseigenschaften aufweisen, werden beispielsweise auch in erheblichem Umfang für die Zwecke des Mikroskopbaus benutzt. Die Dispersion des Flußspats wurde bis an die Grenze der Durchlässigkeit sehr genau von F. Handke (41) gemessen. Die nach den diesbezüglichen Angaben im Landolt-Börnstein (37) (Bd. II, S. 911) gezeichnete Dispersionskurve des Flußspats ist in der nachstehenden Abb. 1 wiedergegeben. F. F. Martens (42) konnte auf Grund der Kettler-Helmholtzschen Dispersionsgleichung einen mit den Beobachtungen genügend übereinstimmenden Verlauf der Dispersionskurve bei Annahme von zwei Eigenfrequenzen des Flußspats erhalten. Die eine Eigenfrequenz liegt im roten Spektralgebiet, die andere soll nach Martens ihren Schwerpunkt bei 952 Å haben. Nach F. Handke (41) dagegen müssen im extremen Ultraviolett mindestens zwei Eigenfrequenzen, die danach bei 1056 und bei 610 Å liegen sollen, angenommen werden.

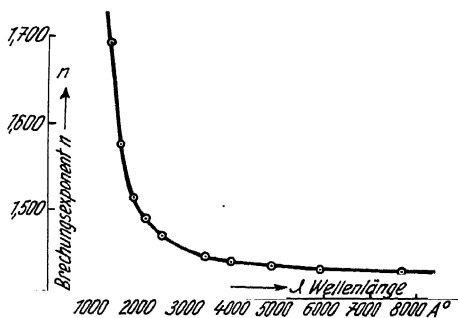



Abb. 1. Dispersionskurve von Flußspat

Lithiumfluorid, LiF, weist von allen untersuchten festen Stoffen die größte Durchlässigkeit im kurzwelligen Ultraviolett auf. Natürliche Kristalle dieser Substanz, die wie alle Alkalihalogenide in Wasser leicht löslich ist, kommen nicht vor, so daß die hervorragenden optischen Eigenschaften des LiF erst in den letzten Jahren festgestellt wurden, nachdem es gelungen war, auf synthetischem Wege größere optisch klare Einkristalle dieses Stoffes herzustellen. Die günstigsten Herstellungsbedingungen sind von D. C. Stockbarger (43), sowie auch von E. G. Schneider (44, 45) untersucht worden. Von dem letzteren Autor wurden auch die optischen Eigenschaften von unter verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellten LiF-Kristallen im Gebiet des kurzwelligen Schumannultravioletts eingehender untersucht. Die Herstellung der Einkristalle geschieht am besten nach einer erstmalig

von P. W. Bridgman (46) angegebenen Methode durch langsames Erstarrenlassen der Schmelze. Zur Erzielung von fehlerfreien und klaren Einkristallen ist es notwendig, daß am Ort der erstarrenden Schmelze und senkrecht zur Oberfläche derselben ein möglichst großer Temperaturgradient herrscht. Man erreicht dies am besten, indem man die in einem Tiegel befindliche Schmelze langsam durch das Innere eines aus zwei getrennt heizbaren Teilen bestehenden elektrischen Ofens zieht. Es wird dann der eine Ofenteil über dem Schmelzpunkt des LiF gehalten, der andere Ofenteil etwas unter der Schmelztemperatur, so daß die Schmelze in dem schmalen Übergangsgebiet erstarren muß, in dem der geforderte große Temperatursprung herrscht. Anordnung dieses Ofens im Vakuum ist nicht unbedingt notwendig, aber doch empfehlenswert, da der Wasserdampf der Luft die Salzschmelze angreift. Wichtig für die Gewinnung von Einkristallen mit den erwähnten günstigen optischen Eigenschaften ist vor allem auch, daß die Salzschmelze absolut frei von irgendwelchen Verunreinigungen ist. Beispielsweise ist so das käufliche, sogenannte „reine" LiF zur Herstellung von optisch einwandfreien Kristallen ungeeignet. Am besten stellt man das für die Herstellung der Kristalle benötigte Lithiumfluorid selbst her, und zwar zweckmäßig aus einer Mischung von durch mehrfache Umdestillation gereinigtem $LiNO_3$ mit Flußsäure, die ebenfalls vordestilliert ist. Der Schmelztiegel, der mit dem Salz beschickt mittels eines automatischen Triebwerkes sehr langsam durch den Ofen bewegt wird, besteht aus dünnem Platinblech und muß vor der Benutzung sorgfältig mit Salpetersäure, destilliertem Wasser und schließlich noch durch Ausglühen gereinigt werden, da selbst die geringste Unsauberkeit die Ultraviolettdurchlässigkeit der Kristalle sehr herabsetzt. Es ist jetzt schon gelungen, optisch homogene und für das extreme Schumanngebiet brauchbare Kristalle bis zu 7 cm Durchmesser herzustellen. Beiläufig sei erwähnt, daß die Herstellung eines etwa 3 cm langen Einkristalls bereits mehr als 36 Stunden dauert. Die synthetischen Kristalle zeigen eine so gute mechanische Stabilität, daß man sie ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen in der üblichen Weise sägen, schneiden, schleifen und optische Körper jeder gewünschten Gestalt aus ihnen herstellen kann. Durch Benutzung eines Schmelztiegels von geeigneter Form kann man ferner den Kristallen auch bereits bei der Herstellung angenähert die Form geben, die man

für den späteren Verwendungszweck wünscht, so daß dann nur ein geringes Nachschleifen und Polieren notwendig ist. E. G. Schneider (44, 45) insbesondere hat systematisch die kurzwellige Absorption einer großen Anzahl in der beschriebenen Weise synthetisch hergestellter LiF-Kristalle untersucht [Einzelheiten der benutzten photographischen Methode findet man in einer früheren Arbeit desselben Verfassers (47)]. Die Lichtdurchlässigkeit der LiF-Kristalle kann durch eine Formel

$$T = (1 - r)^2 \cdot e^{-\mu \cdot d}$$

dargestellt werden, in der $T$ die Lichtdurchlässigkeit, $r$ die Reflexion bei senkrechtem Lichteinfall, $\mu$ der Absorptionskoeffizient und $d$ die Schichtdicke der Kristalle ist. Die Untersuchung ergab, daß sorgfältig hergestellte synthetische LiF-Kristalle eine bessere optische Homogenität zeigen, als dies im allgemeinen nach entsprechenden Untersuchungen von W. M. Powell (48) bei Flußspatstücken der Fall ist. Dagegen erweisen sich Lithiumfluoridproben, die aus verschiedenen Einkristallen geschnitten sind, entsprechend dem schon erwähnten großen Einfluß selbst geringster Mengen von Verunreinigungen, in ganz ähnlicher Weise unterschiedlich geeignet für das extreme Violett wie Flußspatstücke verschiedener Fundorte. Interessant sind auch die Beobachtungen über die Größe des Lichtverlustes an der Oberfläche derartiger Kristalle, die je nach der Oberflächenbearbeitung der Stücke in den weitesten Grenzen schwanken kann. Insbesondere sind diese Lichtverluste stets bedeutend größer, als auf Grund der Fresnelschen Formeln erwartet werden konnte. Allem Anschein nach handelt es sich in der Hauptsache um die Wirkung einer von dem Schneiden und Polieren der Kristalle herrührenden oberflächlichen Fremdschicht. Die optischen Eigenschaften der Kristalle im kurzwelligen Ultraviolett können nämlich in den meisten Fällen bedeutend verbessert werden durch Abwaschen der fertig geschliffenen und polierten Stücke in einem geeigneten, leicht flüchtigen Lösungsmittel für organische Stoffe. Naturgemäß darf man dazu keine Säuren oder Basen verwenden, da diese Lithiumfluorid ätzen und die Oberfläche stumpf machen würden. Zweckmäßig sind Lösungsmittel wie Petroläther oder Xylol. Um die letzten Spuren des Waschmittels zu entfernen, kann man die Kristalle dann noch kurz auf dunkle Rotglut erhitzen. Gute LiF-

Kristalle zeigen, wie bereits gesagt wurde, noch Durchlässigkeit bis 1100 Å herunter. Die an einem guten Kristall für verschiedene Wellenlängen gemessenen diesbezüglichen Absorptionskoeffizienten (für 1 cm Kristalldicke) sind in der nachstehenden Abb. 2 nach den erwähnten Messungen von E. G. Schneider (45) dargestellt. In der folgenden Abb. 3 ist in entsprechender Weise die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsexponenten für LiF angegeben (45). Für das Gebiet oberhalb von 1850 Å findet man die entsprechenden Daten, die sich den hier gegebenen

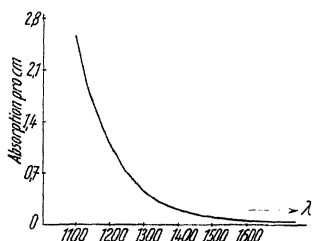



Abb. 2. Spektraler Verlauf der Absorption von Lithiumfluorid

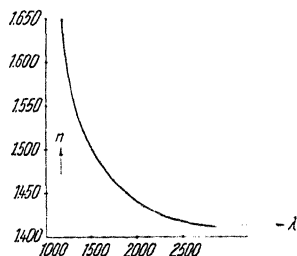



Abb. 3. Dispersionskurve von Lithiumfluorid

Schneiderschen Werten ausgezeichnet anschließen, in einer ausführlichen Untersuchung von Z. Gyulai (49).

2. **Allgemeines über Flußspatspektrographen.** Obwohl man mit dem Gitterspektrographen, der ja für die Untersuchung des kurzwelligeren Vakuumgebietes ausschließlich in Frage kommt, naturgemäß ebenfalls das Gebiet des Schumannultravioletts untersuchen kann, haben doch die Flußspatspektrographen für das langwellige Vakuumgebiet bis 1250 Å herab bis heute eine gewisse praktische Bedeutung behalten. Es liegt dies daran, daß Prismenspektrographen bei verhältnismäßig kleiner Ausführungsform die Vorteile großer Lichtstärke und gleichzeitig hoher Dispersion zeigen. Für die Konstruktion eines Flußspatvakuumspektrographen gelten naturgemäß dieselben allgemeinen Gesichtspunkte wie für alle anderen Arten von Prismenspektroskopen. Man findet die diesbezüglichen geometrischen und physikalischen Grundlagen ausführlich dargestellt in den großen Hand- und Lehrbüchern der Optik, so daß hier nur diejenigen Tatsachen, die

speziell für Flußspatspektrographen von Belang sind, wiederholt werden sollen. Im übrigen sei auf die umfassenden Darstellungen der Theorie und Praxis der optischen Instrumente im Kayserschen Handbuch (36), im Handbuch der Experimentalphysik (Artikel von E. v. Angerer) (50), sowie auch in dem Werk von E. C. C. Baly „Spektroskopie" (51) verwiesen. Die dort gegebene allgemeine Theorie kann leicht sinngemäß auf den Fall des Flußspatvakuumspektrographen übertragen werden. Ein Flußspatvakuumspektrograph besteht, wie jeder normale Prismenspektrograph, aus den folgenden Hauptteilen: 1. dem Eintrittsspalt, 2. der Kollimatorlinse, 3. dem Prisma, 4. der Kameralinse und 5. der Kassette für die photographische Platte. Der Spalt eines Flußspatspektrographen muß selbstverständlich mit derselben Präzision hergestellt sein wie für einen Spektrographen zur Untersuchung des Sichtbaren, da ja die auf der Platte erhaltenen Spektrallinien direkte geometrische Bilder des Eintrittsspaltes sind. Ein enger Spalt ist also auch beim Flußspatvakuumspektrographen im Interesse scharfer Linien erforderlich. V. Schumann hat aus diesem Grunde beispielsweise einmal einen Spalt von nur $^1/_{1000}$ mm Weite benutzt. Die mechanische Präzision dieses Spaltes war so groß, daß selbst bei 345facher Vergrößerung die Ränder der erhaltenen Spektrallinien noch völlig scharf und parallel erschienen. Im allgemeinen kommt man jedoch mit wesentlich größeren Spaltweiten aus und wird insbesondere im Interesse einer guten Lichtintensität mit Spaltweiten von einigen hundertstel Millimetern etwa arbeiten. Andererseits nimmt bekanntlich die Linienintensität mit Vergrößerung der Spaltweite nicht dauernd zu, sondern erreicht bereits bei einer Spaltweite von etwa 0,01 mm den optimalen Betrag. Im einzelnen hängt dieser optimale Wert naturgemäß noch von den Apparatdimensionen, insbesondere vom Auflösungsvermögen des Spektrographen ab und die obige Angabe bezieht sich nur auf die normalerweise gebräuchlichen Ausführungsgrößen. Untersucht man dagegen nicht ein aus einzelnen Spektrallinien, sondern ein aus einem Kontinuum bestehendes Spektrum, so gilt einfache Proportionalität zwischen Lichtintensität und Spaltweite. Obwohl gerade auch für Flußspatvakuumspektrographen kompliziertere Spaltkonstruktionen (siehe auch das folgende Kapitel) verschiedentlich verwendet worden sind, ist es doch stets ratsam, die technische Ausführung des

Spaltes möglichst einfach zu wählen und eventuell sogar ganz auf irgendwelche technischen Vorrichtungen zur Spaltverstellung zu verzichten. Zumal da die Spalte von Vakuumspektrographen doch sehr häufig zwecks Reinigung aus dem Apparat genommen werden müssen, bereitet es in den meisten Fällen keine weitere Mühe, den aus zwei einfachen, durch Metallschrauben fixierbaren Metallschneiden bestehenden Spalt unter einem Mikroskop parallel zu richten und in der gewünschten Breite festzustellen. Im übrigen sei wegen weiterer die Konstruktion von Spektrographenspalten betreffender Angaben auch auf das spätere Kapitel über Konkavgitterspektrographen mit streifendem Einfall verwiesen.

Die Linien eines Prismenspektrographen sind bekanntlich stets schwach gekrümmt, da nur die Strahlen, die aus der Mitte des Spaltes kommen, das Prisma unter Minimalablenkung durchlaufen und alle anderen Strahlen also stärker gebrochen werden müssen. Für das Minimum der Ablenkung gilt insbesondere, daß der Strahlengang in einer zur brechenden Kante des Prismas senkrechten Ebene liegen muß und daß die Winkel der in das Prisma eintretenden und austretenden Strahlen gleich sind. Für die Minimumstellung gilt die bekannte Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten $n$ und dem brechenden Winkel $\alpha$ des Prismas, sowie dem Ablenkungswinkel $\vartheta$ der Strahlen:

$$n = \frac{\sin \frac{\vartheta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}.$$

Wegen der schon erwähnten Änderung des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge ist die sich aus der obigen Beziehung ergebende Minimumsablenkung für Strahlen verschiedener Wellenlänge verschieden. Diese Änderung des Ablenkungswinkels $\vartheta$ mit dem Brechungsexponenten bzw. mit der Wellenlänge bezeichnet man als die Dispersion des Prismas bzw. des Spektralapparates. Man kann dabei zur Kennzeichnung des Dispersionsvermögens entweder direkt die Änderung des Ablenkungswinkels $\vartheta$ bei Änderung der Wellenlänge um einen bestimmten Betrag $d\lambda$ angeben und bezeichnet diesen Ausdruck $\frac{d\vartheta}{d\lambda}$ dann als Winkel-

dispersion bzw. man kann auch, was besonders im Falle eines Spektrographen sehr anschaulich ist, angeben, um wieviel Millimeter zwei Linien verschiedener Wellenlänge auf der photographischen Platte auseinanderliegen, und bezeichnet dies dann als die Lineardispersion des Apparates. Diese Lineardispersion ergibt sich naturgemäß auch direkt aus der Winkeldispersion des Prismas und aus der Brennweite des Kameraobjektivs. Bei Verwendung eines 60°-Prismas und eines Kameraobjektivs von 1 m Brennweite würden sich so für die Prismensubstanzen Quarz, Steinsalz und Flußspat die in der folgenden Tab. III angegebenen Werte der Lineardispersion ergeben [nach einem von E. v. Angerer (50), S. 215 durchgerechneten Beispiel]:

Tabelle III

| Wellenlänge Å | Prismensubstanz | | |
|---|---|---|---|
| | Quarz mm/Å | Steinsalz mm/Å | Flußspat mm/Å |
| 3000 | 0,052 | 0,122 | 0,036 |
| 2000 | 0,264 | 1,068 | 0,119 |
| 1400 | — | — | 0,960 |

Wie bereits anläßlich der Erörterung der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsexponenten an Hand der entsprechenden Kurven für Flußspat und für Lithiumfluorid gezeigt worden war, ist das Brechungsvermögen stets am größten im Gebiet starker Absorption. Dementsprechend steigt auch, wie man gut an dem Beispiel der vorstehenden Tabelle sieht, die Dispersion eines Prismenspektrographen mit abnehmender Wellenlänge an und erreicht ihren maximalen Wert jeweils bei der kürzesten, von dem betreffenden Material noch durchgelassenen Wellenlänge. In den meisten praktisch vorliegenden Fällen gibt man übrigens statt der hier definierten Lineardispersion den reziproken Wert derselben, d. h. also, die Anzahl der Ångström pro Millimeter an und sagt dann, der betreffende Apparat habe eine Dispersion von soundsoviel Å/mm. Außer der Dispersion ist vor allem auch das Auflösungsvermögen eines Apparates wichtig für die Beurteilung seiner Leistungsfähigkeit. Dasselbe wird bekanntlich definiert als das Verhältnis $\frac{\lambda}{d\lambda}$ und gibt somit an, welchen Wellenlängen-

abstand $d\lambda$ zwei eng benachbarte Linien einer mittleren Wellenlänge $\lambda$ voneinander haben müssen, um durch den betreffenden Spektralapparat noch als getrenntes Dublett erkannt zu werden. Für das Auflösungsvermögen eines Prismenspektrographen wurde von Rayleigh (52) aus der allgemeinen Beugungstheorie der optischen Instrumente der Ausdruck abgeleitet:

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = b \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

In demselben ist $b$ die Basislänge des benutzten Prismas und $\frac{dn}{d\lambda}$ die Änderung des Brechungsexponenten der Prismensubstanz mit der Wellenlänge. Insbesondere ersieht man aus dieser Beziehung, daß das Auflösungsvermögen eines Prismenspektrographen bei gegebener Prismensubstanz lediglich von der Basislänge des Prismas, nicht aber von dem Prismenwinkel oder von sonstigen Apparatdaten abhängt (ganz streng gilt dies nicht, da auch noch die Spaltweite einen gewissen, allerdings für die hier diskutierten Fälle unwesentlichen geringen Einfluß auf das Auflösungsvermögen hat). Es mag übrigens im Zusammenhang mit dem Vorstehenden bemerkt sein, daß zwischen dem Brechungsexponenten einer Substanz und der Wellenlänge eine von Cauchy [siehe z. B. Baly (51), S. 56] angegebene Näherungsbeziehung

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots$$

besteht, in der $A$, $B$ und $C$ für die betreffende Substanz charakteristische Konstanten sind. Wenn man sich auf die ersten beiden Glieder dieser Cauchyschen Gleichung beschränkt, erhält man durch Differentiation

$$\frac{dn}{d\lambda} = -\frac{2B}{\lambda^3},$$

d. h. die Änderung des Brechungsexponenten einer Substanz mit der Wellenlänge ist der dritten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Dementsprechend gilt mit derselben Annäherung auf Grund der oben angegebenen Beziehung für das Auflösungsvermögen eines jeden Prismenspektrographen ebenfalls umgekehrte Proportionalität zur dritten Potenz der Wellenlänge:

$$\frac{\lambda}{d\lambda} \sim \frac{1}{\lambda^3}.$$

Damit das Prisma eines Spektrographen alle Strahlen aus der Kollimatorlinse aufnimmt, muß die Höhe des Prismas mindestens so groß sein wie der Durchmesser der Linsen und die Breite der brechenden Flächen des Prismas ihrerseits wieder größer als die Prismenhöhe.

Die Kollimatorlinse hat die Aufgabe, die von dem Spektrographenspalt kommenden Strahlen parallel auf das Prisma fallen zu lassen, und die Kameralinse hat dann diese aus dem Prisma austretenden Strahlen wieder auf der photographischen Platte zu vereinigen. Beim Flußspatvakuumspektrographen ist naturgemäß im Gegensatz zu den im Sichtbaren benutzten Glasspektrographen die Verwendung von achromatisch korrigierten Kollimator- und Kameralinsen nicht möglich. Infolgedessen ergibt sich die Brennweite dieser Linsen je nach der gerade betrachteten Wellenlänge verschieden, und zwar gilt dafür die Formel:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \quad \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

In derselben ist $f$ die Brennweite und $n$ der Brechungsexponent der Linse für die betrachtete Wellenlänge, wenn $r_1$ und $r_2$ die beiden Krümmungsradien der Linse sind. Im Falle der Kollimatorlinse braucht allerdings die Bedingung der Unendlicheinstellung nicht sehr streng erfüllt zu sein. Man erhält noch ausreichend scharfe Spektrallinien selbst bei merklicher Abweichung von der genauen Einstellung für die betreffende Wellenlänge und kann daher insbesondere auch beim Flußspatvakuumspektrographen bei Einstellung der Kollimatorlinse auf einen mittleren Wert stets einen genügend großen Teil bzw. sogar das gesamte Schumanngebiet gleichzeitig scharf erhalten. Für die Kameralinse ist die richtige Fokussierung sowie überhaupt die Güte der benutzten Linse von wesentlich größerer Bedeutung. Die von der Kameralinse für die verschiedenen Wellenlängen erzeugten Bilder des Spektrographenspaltes liegen auf einer im allgemeinen gekrümmten Kurve, der sogenannten Fokalkurve des Spektrographen. Im allgemeinen genügt es, da die Krümmung der Fokalkurve meist nicht sehr stark ist, die Kassette für eine entsprechende mittlere Wellenlänge und unter dem entsprechenden mittleren Winkel zur optischen Achse des Spektrographen einzustellen, um wenigstens einen gewissen Bereich des Spektrums gleichzeitig scharf zu er-

halten. Nach einem Vorschlag von E. v. Angerer [(50), S. 234] kann man unter Umständen durch eine schwache Defokussierung der Kollimatorlinse (um etwa 1%), wobei die Strahlen dann schwach konvergent durch das Prisma treten, eine Ebenung der Fokalkurve über einen größeren Wellenlängenbereich erzielen. Allerdings nimmt man dabei einen geringen Astigmatismus der Abbildung in Kauf. Wie von J. Hartmann (53) erstmalig gefunden wurde, ist ferner bei Verwendung von plankonvexen Kollimator- und Kameralinsen, die aus demselben Material bestehen wie das Prisma, die Fokalkurve stets eine in erster Näherung gerade, wenn auch gegen die optische Achse des Spektrographen geneigte Linie. Dieser Fall liegt bei dem Flußspatvakuumspektrographen meistens vor. Eine Nachstellung der Kassette bei Aufnahmen in verschiedenen Wellenlängenbereichen des Schumanngebietes wird nur bei großen Flußspatspektrographen unter Umständen nötig sein, kann in derartigen Fällen aber leichter in Kauf genommen werden, da man bei solchen stark dispergierenden Apparaten meistens nur einen Teil des Schumanngebietes mit einer Aufnahme auf der Platte erhält und die Plattenstellung deswegen sowieso geändert werden muß. Zumal bei größeren Flußspatspektrographen ist ferner die Verwendung einer weiteren, sogenannten Kondensorlinse, durch welche die Lichtquelle auf den Spektrographenspalt abgebildet wird, im Interesse einer großen Lichtintensität zweckmäßig. Eine Kondensorlinse ist ferner in allen derartigen Fällen erforderlich, in denen man die räumliche Verteilung der Lichtintensität in der Lichtquelle aus dem Aussehen der erhaltenen Spektrallinien erkennen will, ferner auch bei Benutzung eines Fabry-Perot-Etalons, in welchem Falle man die Interferenzerscheinung auf den Spektrographenspalt abbilden muß. Eine Kondensorlinse ist dagegen nicht notwendig bei Verwendung einer diffus leuchtenden Lichtquelle, die dann so dicht vor dem Spalt angeordnet sein muß, daß ihre Winkelausdehnung zur vollständigen Ausfüllung des Kollimatorobjektivs ausreicht. Ein Kondensor ist wegen der Erhöhung der Lichtstärke stets von Nutzen, wenn die Lichtquelle, z. B. eine Funkenstrecke oder ein Lichtbogen, etwa durch ein Absorptionsgefäß oder dergleichen um mehr als etwa 10 cm von dem Spalt getrennt ist. Wenn man auf Untersuchung der räumlichen Spektralverteilung in der Lichtquelle keinen Wert legt, sondern den Kondensor lediglich zur

besseren Lichtfüllung des Spektrographen benutzt, ist die Fokussierung der Kondensorlinse von geringerer Bedeutung, doch sei in diesem Zusammenhang auf eine im nächsten Kapitel näher beschriebene Anordnung von H. Cordes (54) hingewiesen, bei welcher die Kondensorlinse des Flußspatvakuumspektrographen zur Aufnahme in verschiedenen Bereichen des Schumanngebietes ohne Zerstörung des Spektrographenvakuums von außen nachfokussiert wird. Vollständige Ausleuchtung des Spektrographen vorausgesetzt, ist die Lichtstärke eines Flußspatspektrographen wie die eines jeden Spektrographen natürlich durch das Öffnungsverhältnis des kleinsten in dem Spektrographen verwendeten Objektivs bestimmt (das Öffnungsverhältnis ist bekanntlich das Verhältnis Brennweite zur Öffnung der betrachteten Linse). Die Lichtstärke des Spektrographen wächst dabei quadratisch mit dem Öffnungsverhältnis, ist also bei Verdopplung des Öffnungsverhältnisses bereits vervierfacht. Bezüglich der Größe der Linsen für Kollimator- und Kameraobjektiv mag noch erwähnt sein, daß zwecks voller Ausnutzung des Prismas der Durchmesser der Linsen mindestens gleich

$$D = S \cdot \sqrt{1 - n^2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}}$$

sein muß, wobei $D$ der Linsendurchmesser, $S$ die Länge der brechenden Seiten des Prismas, $n$ der Brechungsexponent der Prismensubstanz und $\alpha$ der brechende Winkel des Prismas ist.

3. **Verschiedene Ausführungsformen des Flußspatvakuumspektrographen.** Wie schon in der vorhergehenden kurzen historischen Übersicht gesagt wurde, existieren zwei Ausführungsformen des Schumannschen Originalspektrographen. Die technische Durchkonstruktion dieser Spektrographen, insbesondere bei der zweiten Ausführungsform, war in vieler Hinsicht bereits sehr vollkommen. Es konnten insbesondere die folgenden Teile unter Vakuum und ohne Beeinträchtigung desselben von außen in meßbarer und reproduzierbarer Weise verstellt werden: 1. war der Spalt hinsichtlich seiner Breite und Länge verstellbar und zugleich um die Kollimatorachse drehbar, 2. konnte die Stellung der wirksamen Spaltöffnung verändert werden (beispielsweise, um zwecks Wellenlängenbestimmung auf der Platte schnell andere Spektren aufzunehmen), 3. Kollimator- und Kameralinse konnten

fokussiert und das Prisma auf das Minimum der Ablenkung eingestellt werden, 4. konnte zwecks Aufnahme verschiedener Spektralgebiete der Winkel zwischen Kameralinse und Kollimator verstellt werden, 5. konnte die Neigung der Kassette verändert und außerdem die Kassette verschoben werden. Ein wesentlicher Unterschied der damaligen Einrichtung eines Vakuumspektrographen gegenüber einem modernen Apparat lag in dem Umstand begründet, daß die allgemeinen technischen Hilfsmittel, die dem Experimentator damals zur Verfügung standen, naturgemäß nicht mit den heutigen vergleichbar waren. Beispielsweise war so vor allem die Vakuumtechnik noch völlig unentwickelt und das Evakuieren eines größeren Gefäßes war stets eine langwierige und mühevolle Operation. Die oben bereits kurz erwähnten, von Schumann seinerzeit ersonnenen Hilfseinrichtungen, die eine Umstellung und Neujustierung des Spektrographen unter Vakuum gestatteten, sind später, nachdem die verbesserte Vakuumtechnik ein schnelles und müheloses Evakuieren der Spektrographengefäße ermöglicht hatte, in den meisten Fällen nicht mehr angewandt worden, da man es vorzog, lieber einfachere und dementsprechend auch leichter zu handhabende Apparate zu verwenden. Erst neuerdings, nachdem man dazu übergegangen ist, Spektrographengefäße von sehr großen Dimensionen zu verwenden, und nachdem auch die Notwendigkeit stärker hervorgetreten ist, schnell hintereinander eine größere Reihe von Aufnahmen zu machen, hat man begonnen, derartige Einrichtungen wieder zu verwenden, die aber naturgemäß entsprechend den heutigen Anforderungen an Präzisionsmechanik und Hochvakuumtechnik nach anderen technischen Gesichtspunkten konstruiert werden müssen als zur Zeit Schumanns. Eine ausführliche Beschreibung des Schumannschen Spektrographen wurde von V. Schumann in seiner berühmten großen Mitteilung an die Wiener Akademie im Jahre 1893 (55) gegeben. Die technischen Einzelheiten des Apparates kann man am besten aus den zahlreichen von Schumann angegebenen Originalkonstruktionszeichnungen ersehen. Eine sehr detaillierte technische Beschreibung findet man auch bei E. C. C. Baly, „Spektroskopie" (51), S. 199—207. Weitere Einzelheiten über den Apparat geben auch C. Leiss (9), ferner F. Handke (41), sowie auch K. Wolff (56). Es mag noch erwähnt sein, daß der Schumann-

sche Apparat mit einem großen 60°-Prisma, sowie mit zwei Linsen von je 16 mm Öffnung und 15 cm Brennweite versehen war, so daß sich also das Öffnungsverhältnis des Apparates zu F: 9,4 ergab. Die Dispersion des Apparates, die später, nach Schumanns Arbeiten, ermittelt wurde, ergab sich zu etwa 4 Å/mm bei einer Wellenlänge von 1400 Å (50).

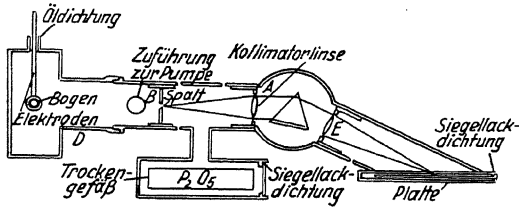



Abb. 4. Flußspatvakuumspektrograph nach McLennan

Von anderen, gegenüber der Schumannschen Ausführung sehr vereinfachten Konstruktionen seien als Beispiele weiter zwei von J. C. McLennan und seinen Mitarbeitern entwickelte Flußspatvakuumspektrographen erwähnt. Die allgemeine technische Ausführung ersieht man aus den nebenstehenden beiden Zeichnungen. Abb. 4 zeigt so die erste McLennansche Konstruktion (57), bei der das verwendete 60°-Prisma, das eine brechende Seitenlänge von 3 cm aufwies, in einem runden Messingrohr angebracht ist, an

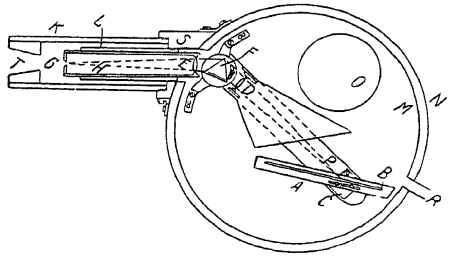



Abb. 5. Andere Ausführung eines Flußspatvakuumspektrographen nach McLennan

welchem zwei ebenfalls aus Messingrohr hergestellte Rohransätze, die die Kassette nebst der Kameralinse bzw. der Spalt und die Kollimatorlinse enthalten, angelötet sind. In den Abb. 5 ist die zweite Ausführung dargestellt (58), bei welcher Prisma, Kassette und Kameralinse in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise in einem gemeinsamen großen, aus Gußbronze hergestellten zylindrischen Gefäß von 30 cm Durchmesser und 1 cm Wandstärke angeordnet sind, das von oben durch einen auf-

geschliffenen schweren Metalldeckel verschlossen wird. Zum Justieren des Apparates und zum Auswechseln der Platte wird dann einfach dieser Deckel abgenommen. Der Arm $P$, auf welchem das Prisma $F$, die Kameralinse $D$ und die Kassette befestigt sind, kann zur bequemen Justierung um eine durch die Mitte des Prismas gehende senkrechte Achse geschwenkt werden. Ferner kann der Kassettenabstand sowie auch der Fokus der Kameralinse $D$ gesondert eingestellt werden, ebenso der Spalt $G$ nebst dem Kollimator $E$. Der Konus $T$ dient zum Aufsetzen des Entladungsgefäßes auf den Spektrographen. Es kann also ins-

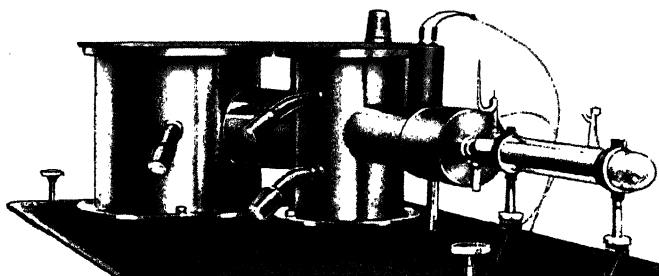



Abb. 6. Gesamtansicht eines Flußspatvakuumspektrographen für Präzisionsmessungen nach H. Hese

besondere auch die Lichtquelle direkt, ohne Zwischenschaltung eines Fensters, an dem Spektrographen sitzen. Ein anderer einfacher Flußspatvakuumspektrograph wurde von A. Rose (59) beschrieben. Dieser Spektrograph ist mit einer heute in derartigen Fällen meist benutzten Vorrichtung zur Verschiebung der Platte in ihrer eigenen Ebene versehen, so daß man ohne Zerstörung des Vakuums auf derselben Platte eine Reihe von Aufnahmen hintereinander machen kann. In dem hier erörterten Fall können so auf der $4{,}5 \times 6\ \mathrm{cm}^2$ großen Platte bis zu zehn Spektrogramme aufgenommen werden. Einen speziell für Präzisionsaufnahmen gedachten, größeren Flußspatvakuumspektrographen hat neuerdings auch H. Hese (59) angegeben. Ähnlich wie bei dem alten Schumannschen Apparat können bei diesem Spektrographen sämtliche in Frage kommenden Einstellungen unter Vakuum ausgeführt werden. Abb. 6 zeigt eine Gesamtansicht des Appa-

rates, der mit einem $60^0$-Prisma von 27 mm Basis- und 37 mm Kantenlänge sowie mit zwei einfachen plankonvexen Flußspatlinsen von 30 bzw. 40 cm Brennweite ausgerüstet ist. Bei 1854 Å ergibt sich eine Dispersion von etwa 8 Å/mm bei einem Auflösungsvermögen von 30200. Der Spalt, der als Präzisionsspalt gebaut ist und eine reproduzierbare Einstellung bis auf 0,001 mm Spaltweite herab gestattet, ist in einen in der Abb. 6 erkennbaren runden Kasten eingebaut, der mittels eines Schliffes auf das Kollimatorrohr aufgesetzt wird. Die Kollimatorlinse kann mittels einer Gewindespindel von 0,2 mm Ganghöhe, die durch eine besondere Vakuumkurbel von außen betätigt wird, in gewünschter Weise verschoben werden. Die Anordnung von Prisma, Kameralinse und Kassette erkennt man am besten aus den beiden Abb. 7 und 8 und der Konstruktionszeichnung in Abb. 9. Der Kassettenträger ist in ähnlicher Weise wie bei dem oben erwähnten McLennanschen Spektrographen als Dreharm ausgebildet und so auf dem Prismentisch gelagert, daß seine Drehachse mit der Prismenachse zusammenfällt. Das freie Ende des Armes, das in einer Schiene gleitet, ist als Ring ausgebildet. Darin befindet sich, in einem weiteren Ring drehbar, die Kassette, deren Mittellinie durch den Ringmittelpunkt geht. Bei Drehung der Kassette verbleibt also die Mitte der Platte an derselben Stelle und nur die rechte bzw. linke Seite derselben wird dabei dem Objektiv genähert. Wird ferner der Dreharm um die Prismenachse geschwenkt, so erhält man, da sich die Kameralinse entsprechend mitbewegt, die verschiedenen Spektralgebiete. Zur Scharfeinstellung kann ferner die Kameralinse in Richtung der Spektrographenachse verschoben werden. Durch Kombination dieser verschiedenen Bewegungen kann somit die photographische Platte tangentiell auf jeden gewünschten Punkt der Fokalkurve eingestellt werden. Obwohl, wie schon in dem vorhergehenden Kapitel erwähnt wurde, bei Verwendung von einfachen plankonvexen Flußspatlinsen die Fokalkurve weitgehend eine Gerade ist, erweist es sich bei Präzisionsmessungen der Wellenlängen doch als notwendig, die in Rede stehenden genauen Einstellungen für den jeweils zur Ausmessung gelangenden Teil des Schumanngebietes auszuführen. Bezüglich der mechanischen Ausführung des erwähnten Apparates sei noch bemerkt, daß das Vakuumgehäuse aus gezogenem Messingrohr hergestellt ist. Die Metalldeckel über der Prismen-

und Kassettenbüchse sind mit einer mit Eisenvorlage versehenen Gummiringdichtung abgedichtet (60). Zur Ausführung der ver-

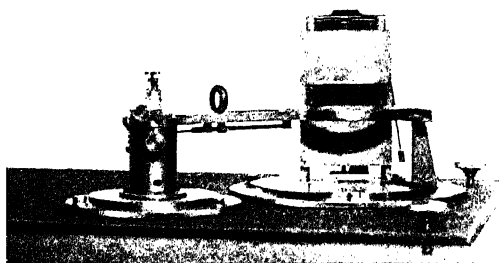



Abb. 7

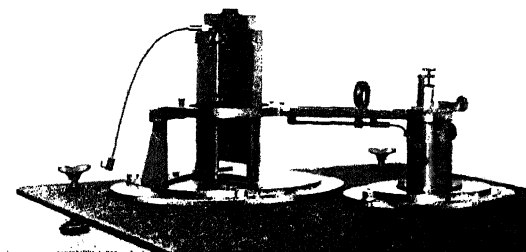



Abb. 8

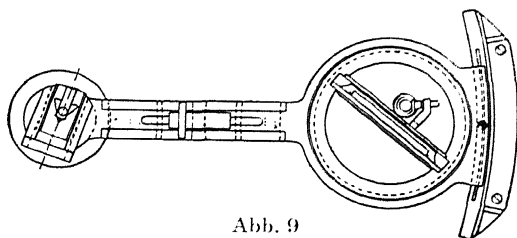



Abb. 9

Abb. 7—9. Anordnung von Prisma, Kameralinse, Kassette usw. bei dem Heseschen Präzisionsspektrographen

schiedenen Bewegungen unter Vakuum finden die heute sehr gebräuchlichen Vakuumkurbeln der Art Verwendung, wie sie erstmalig von J. J. Hopfield für Vakuumgitterspektrographen angegeben worden sind. Das zugrunde liegende Prinzip wird aus der

nachstehenden schematischen Zeichnung (Abb. 10), in der *K* die Kurbel, *T* einen darübergeschobenen, vakuumdichten Tombackschlauch darstellt, ohne weiteres klar. Weitere Angaben über Konstruktionsdaten von einfacheren Flußspatvakuumspektrographen aus neuerer Zeit findet man u. a. in Veröffentlichungen von H. Ley und B. Arends (61), ferner bei H. Cordes, W. W. Watson und H. Sponer (62, 63, 64), sowie auch bei H. Cordes (54). Der von dem letzterwähnten Autor beschriebene Spektrograph hat die erhebliche Dispersion von 2,3 Å/mm bei einer Wellenlänge von 1700 Å, das sind also 80 cm$^{-1}$. Das Wellenlängengebiet zwischen 1500 und 1950 Å erstreckt sich demnach auf der Platte über einen Bereich von mehr als 20 cm. Dieser Apparat ist ferner mit einer unter Vakuum verstellbaren Kollimatorlinse versehen, was aus den schon im vorhergehenden Kapitel auseinandergesetzten Gründen für die Erhöhung der Lichtintensität von Bedeutung ist. Man hat dann bei Aufnahmen in verschiedenen Teilen des Schumanngebietes nicht nur die Fokussierung der Kollimator- und Kameralinse, sondern auch die des Kondensors nachzustellen. Der Mehraufwand an Mühe kann durch den dabei eventuell erzielbaren Gewinn an Intensität durchaus lohnend sein.

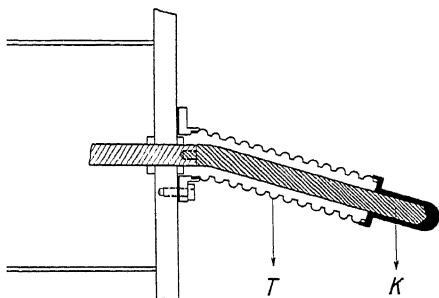



Abb. 10. Schematische Konstruktion einer Hopfieldschen Vakuumkurbel

Eine für das Gebiet der Vakuumspektroskopie neuartige Form des Flußspatspektrographen wurde von R. Frerichs [unveröffentlicht, kurze Erwähnung bisher nur in einem Referat von H. Bomke (35)] benutzt. Es findet dabei erstmalig bei einem Vakuumspektrographen das Prinzip der bekannten Littrowschen Autokollimation Anwendung, das bekanntlich darin besteht, daß die durch den Kollimator auf das Prisma fallenden Strahlen an der Rückseite des Prismas zurückreflektiert werden, nochmals das jetzt als Kameralinse wirkende Kollimatorobjektiv durchlaufen und dann auf die unmittelbar neben bzw. über dem

Eintrittsspalt befindliche photographische Platte fallen. Der Vorteil dieser Konstruktion, der insbesondere auch beim Vakuumspektrographen von Bedeutung ist, beruht vor allem darauf, daß 1. der Spektrograph viel kürzer und gedrängter gebaut werden kann, 2. die Kameralinse gespart wird, 3. die Dispersion bei Benutzung eines gegebenen Prismas verdoppelt wird, da dasselbe von den Strahlen doppelt durchlaufen wird. Die technische Ausführung dieses in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (von Herrn Lesche) gebauten Autokollimationsvakuumspektrographen erkennt man aus der in Abb. 11 gegebenen Photographie. Links

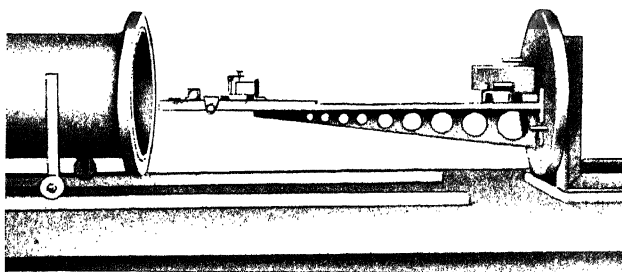



Abb. 11. Flußspatvakuumspektrograph mit Autokollimation

in der Abbildung sieht man den in zwei Schienen auf Metallrollen laufenden Vakuummantel des Spektrographen, rechts, auf dem feststehenden horizontalen Metallträger, über den der Vakuummantel geschoben werden kann, die optischen Teile, Prisma, Linse, Kassette und Spalt. Die Dichtung des Vakuummantels gegen die feststehende, die optische Einrichtung tragende Verschlußplatte geschieht in der üblichen Weise mit Gummiringen. Der Spektrograph ist mit einem 30°-Rechtwinkelprisma ausgerüstet, das an der hinteren Fläche mit einem reflektierenden Metallüberzug verspiegelt ist. Die bekannte Hochheimsche Spiegellegierung (hergestellt von der I. G. Ludwigshafen-Oppau) hat sich als Spiegelmetall im Schumanngebiet für derartige Zwecke gut bewährt. Man kann aber an Stelle eines einfachen, auf der Rückseite metallisch belegten Prismas ebensogut auch ein Dachkantprisma benutzen, an dessen beiden hinteren Flächen dann totale Reflexion stattfindet.

Allerdings würde des komplizierteren Strahlenganges wegen in diesem Fall die Justierung schwieriger sein.

Oftmals ist für schnelle orientierende Aufnahmen im Schumanngebiet, z. B. auch bei photochemischen Arbeiten oder bei Untersuchungen über Absorptions- und Fluoreszenzspektren, ein kleiner einfacher Vakuumspektrograph von Nutzen. Einen derartigen kleinen Flußspatvakuumspektrographen, der leicht und ohne erhebliche Kosten in jeder Institutswerkstatt hergestellt werden kann, beschreiben beispielsweise G. Cario und H. D. Schmidt-Ott (65). [Eine ähnliche Konstruktion auch bei C. Leiss (66, 67).] Die beiden Autoren gingen bei der Konstruktion des Spektrographen von der bekannten Erfahrungstatsache aus, daß im Gegensatz zu größeren Flußspatstücken genügend kleine Stücke in optisch einwandfreier und auch für Untersuchungen im Schumanngebiet ausreichender Qualität bereits zu verhältnismäßig billigen Preisen erhältlich sind. Nach diesbezüglichen umfangreichen Feststellungen von Cario und Schmidt-Ott (l. c.) können so Flußspatlinsen bis zu etwa 14 mm Durchmesser und dementsprechend Prismen bis zu 12 mm Seitenlänge und etwa 8 mm Höhe bei gutem Durchlässigkeitsvermögen bis 1300 Å herab ohne besondere Mühe beschafft werden. Aus den im vorhergehenden Kapitel angegebenen allgemeinen geometrisch-optischen Prinzipien folgt, daß Linsen von 8—10 mm Durchmesser noch eine gute Ausnutzung der vollen Fläche der genannten Prismen gestatten. Es wurden daher diese Daten der nachstehend beschriebenen Konstruktion der genannten Verfasser zugrunde gelegt. Die maximal verwendbare Brennweite und damit die mit den kleinen Prismen erzielbare Dispersion ist durch die an die Lichtstärke des Apparates gestellten Anforderungen begrenzt. Bei gegebener Brennweite der Linsen ist die Breite der Linien bekanntlich nach einer von Rayleigh angegebenen diesbezüglichen Formel

$$b = 1{,}22 \cdot \frac{\lambda \cdot f}{d} ,$$

worin $b$ die Linienbreite, $d$ die freie Öffnung des Objektivs und $f$ dessen Brennweite bedeutet. Will man beispielsweise bei Verwendung von Linsen mit etwa 7 mm freier Öffnung, wie sie in dem Apparat von Cario und Schmidt-Ott verwendet werden, eine Linienbreite von nicht mehr als $^1/_{50}$ mm haben, so darf die Brenn-

weite 1 m nicht überschreiten. Der nach derartigen Grundsätzen gebaute Spektrograph, der in der nachstehenden Abb. 12 in der Konstruktionszeichnung wie auch in der Gesamtansicht dargestellt ist, hatte ein 60°-Prisma der angegebenen Dimensionen und zwei Linsen von je 8 mm Durchmesser und 100 mm Brennweite. Bei Minimumstellung des Prismas für einen mittleren Bereich des Schumanngebietes und bei geeignet gewähltem Abstand zwischen Spalt und Kollimatorlinse läßt sich eine für die

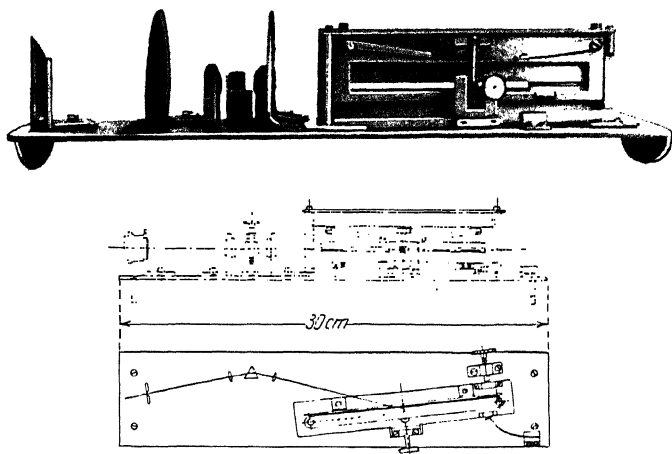



Abb. 12. Kleiner Flußspatvakuumspektrograph nach Cario und Schmidt-Ott

meisten Zwecke völlig ausreichende Ebenung des gesamten kurzwelligen Spektrums erzielen, so daß dann die Justierung sehr einfach wird. Die kleine Bauart des Spektrographen hat noch weiter den Vorteil, daß auch die Evakuierung desselben schnell und mit einfachen Mitteln ausgeführt werden kann. Zwecks Erzielung einer eventuell gewünschten größeren Dispersion und eines erhöhten Auflösungsvermögens kann man naturgemäß nach denselben Konstruktionsprinzipien auch einen Spektrographen mit 3—4 hintereinandergeschalteten kleinen Prismen bauen, wie dies Cario und Schmidt-Ott in ihrer Arbeit vorschlagen. Fraglich ist nur, ob die Lichtstärke eines solchen Apparates noch genügend groß sein wird.

Abschließend mögen noch einige kurze Angaben über die Einjustierung von Vakuumflußspatspektrographen gegeben werden. Man fokussiert zunächst die Kollimatorlinse mit sichtbarem monochromatischem Licht bekannter Wellenlänge (z. B. mit dem Licht der grünen Hg-Linie 5461 Å) auf Unendlich und entnimmt dann aus einer nach der allgemeinen Linsenformel bei Berücksichtigung des Brechungsexponenten der Linse berechneten Tabelle, um welchen Betrag die Linse zurückgeschoben werden muß, um für eine gewünschte Wellenlänge im Schumanngebiet auf Unendlich eingestellt zu sein. Nachdem man so die Kollimatorlinse für den mittleren Wellenlängenwert des zu untersuchenden Spektralgebietes eingestellt hat, muß man sich weiter überzeugen, daß die Objektive völlig ausgeleuchtet sind. Man prüft dies am besten visuell mit sichtbarem Licht, indem man bei weit (etwa 1 mm) geöffnetem Spalt von der Stelle der photographischen Platte aus durch das Kameraobjektiv blickt. Dasselbe muß bei richtiger Ausleuchtung des Spektrographen in der Mitte hell erleuchtet sein. Bildet man dann eine Lichtquelle mittels Kondensor auf den Spalt ab, so muß ferner das Kameraobjektiv in seiner ganzen Fläche ausgeleuchtet erscheinen. In diesem Zusammenhang mag noch betont werden, daß bei Verwendung einer Entladungsröhre in Längsdurchsicht (end on) ohne Benutzung eines Kollimators (der am häufigsten bei Vakuumspektrographen vorkommende Fall) das Licht stets nur einen kleinen Raumwinkel der Spektrographenöffnung ausfüllt. Die Scharfeinstellung der Spektrallinien geschieht am besten photographisch. Man nimmt zunächst bei Luftfüllung des Apparates ein sehr linienreiches Spektrum zwischen 1850 und 3500 Å, etwa das Spektrum eines Kupfer- oder Eisenbogens, auf. Unter Umständen kann man die Grobeinstellung in diesem Gebiet auch bereits visuell mit Hilfe eines fluoreszierenden Schirmes vornehmen, den man sich beispielsweise nach einer Vorschrift von E. v. Angerer [(50), S. 257] in der Weise herstellen kann, daß man eine unentwickelt fixierte Photoplatte in Fluoreszeinlösung badet. Ob bei erzielter Scharfeinstellung des Gebietes zwischen 3500 und 1850 Å auch bereits die Linien des Schumanngebietes scharf erscheinen, hängt davon ab, wieweit eine Ebenung der Fokalkurve erzielt werden konnte. Insbesondere bei kleineren Spektrographen ist dies meist hinreichend der Fall, so daß man dann, vor allem wenn keine zu

großen Forderungen an die Linienschärfe gestellt werden, die gesamte Einjustierung des Spektrographen ohne Evakuierung desselben ausführen kann. Bei den vorerwähnten größeren Präzisionsspektrographen wird man jedoch zweckmäßig auch noch einige Justieraufnahmen im Schumanngebiet machen und sich von den jeweils günstigsten Einstellungen durch direkte Aufnahmen überzeugen. Beim Gebrauch eines Flußspatvakuumspektrographen ebenso wie natürlich auch beim Vakuumgitterspektrographen hat man ferner darauf zu achten, daß die Schneiden des Spaltes nicht zu dick sind bzw. auf der dem Spektrographen zugekehrten Seite entsprechend dem Öffnungswinkel des Apparates abgeschrägt sind, da andernfalls bei kleiner Spaltweite eine erhebliche Abblendung des einfallenden Lichtes eintreten kann.

Zur Auswertung von Aufnahmen des Schumanngebietes mit dem Flußspatspektrographen benutzt man zweckmäßig die bekannte, allgemein für Prismenspektrographen geltende Interpolationsformel von J. Hartmann (68):

$$\lambda = \lambda_0 + \left(\frac{c}{s + s_0}\right)^{\alpha}.$$

In derselben sind $\lambda_0$, $s_0$ und $c$ Konstanten, die man am besten empirisch ermittelt. Der Exponent $\alpha$ ist eine jeweils für das betreffende Material charakteristische Größe und hat für Flußspat nach Ermittlungen von R. Gräfin zu Dohna (69) etwa den Wert 0,5. Für die Konstante $\lambda_0$ kann als plausibler Wert die Wellenlänge 952 Å eingesetzt werden, die nach den im ersten Abschnitt dieses Kapitels erwähnten dispersionstheoretischen Untersuchungen von F. F. Martens (42) der für das Verhalten des Flußspats im Schumanngebiet maßgeblichen kurzwelligen Eigenschwingung desselben entspricht. $s$ ist die mittels Komparator gemessene Linearentfernung der betrachteten Linie der Wellenlänge $\lambda$ von einer beliebigen als Nullpunkt gewählten anderen Bezugslinie. Die der nicht direkt meßbaren Wellenlänge $\lambda_0 = 952$ Å entsprechende Plattenentfernung $s_0$ erhält man am einfachsten aus einem Ansatz der Form

$$\frac{s_1 - s_0}{s_1 - s_2} = \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

in dem $s_1$ und $s_2$ die entsprechenden Ablesungen für zwei bekannte Linien der Wellenlängen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ sind.

4. **Andere optische Flußspateinrichtungen für Untersuchungen im Schumanngebiet (Monochromatoren, Interferometer usw.).** In neuerer Zeit sind auch bereits verschiedentlich Vakuummonochromatoren mit Flußspatlinsen und Prismen zur Herstellung von kurzwelliger monochromatischer Strahlung benutzt worden. Einen derartigen Flußspatdoppelmonochromator, der u. a. zur Untersuchung der quantitativen Absorptionsverhältnisse bei festen Körpern, bei Untersuchungen über Photoeffekte und ähnlichem, sehr geeignet ist, haben beispielsweise R. Hilsch und R. W. Pohl (70) beschrieben. Bei Verwendung eines einfachen Monochromators ist bekanntlich stets eine beträchtliche Streulichtintensität vorhanden, die bei Untersuchungen im Kurzwelligen, besonders bei photochemischen und photoelektrischen Untersuchungen, sehr störend wirkt. Man benutzt daher zweckmäßig die für das Sichtbare erstmalig von H. Lehmann (71) angegebene Anordnung von zwei hintereinandergeschalteten einfachen Monochromatoren, die symmetrisch zueinander angeordnet fest miteinander verbunden sind. Der Eintrittsspalt des zweiten Monochromators befindet sich dabei an der Stelle, wo das Spektrum des ersten Monochromators entworfen wird. Die gewünschte Spektrallinie wird dann einfach in der Weise ausgesondert, daß man diesen Spalt an die entsprechende Stelle des Spektrums des ersten Monochromators schiebt. Es muß hierzu allerdings bemerkt werden, daß der zweite Spektralapparat in dieser Anordnung nur dann voll ausgeleuchtet ist, wenn der erwähnte verschiebbare Mittelspalt nicht zu weit aus der optischen Achse entfernt wird. Im anderen Falle wendet man zweckmäßig eine in der Symmetrieebene der beiden Spektrographen angebrachte Kollektivlinse an, vermittels welcher die Ebene des ersten Kollimators auf die Ebene des zweiten abgebildet wird. In der nachstehenden Abb. 13 ist die schematische Konstruktionszeichnung des im wesentlichen nach diesen Gesichtspunkten gebauten, bereits oben erwähnten Vakuumflußspatdoppelmonochromators von Hilsch und Pohl (70) angegeben, die nach dem vorstehend Gesagten ohne weiteres verständlich erscheint. Nur einige rein technische Erläuterungen mögen noch dazu gegeben werden. Die vier Flußspatlinsen dieses Doppelmonochromators weisen einen Durchmesser von 15 mm bei einer Brennweite von je 10 cm auf. Der Kollimatorspalt $S_1$ befindet sich außerhalb des durch das Flußspatfenster $F_1$ abgeschlos-

senen Hauptgefäßes in dem auch die Elektroden der als Lichtquelle dienenden Funkenstrecke enthaltenden Metallkasten $K$ und kann auf einem Schlitten in Richtung der strichpunktierten Linie 1 verschoben werden. Der Metallkasten $K$ kann mit Stickstoff durchspült werden. Der Mittelspalt $S_2$ ist auf der Vorderfläche mit einem fluoreszierenden Uranylfluorid-Fluorammoniumanstrich versehen und kann durch ein in der Zeichnung nicht angegebenes Glasfenster von außen beobachtet werden. Die sehr wesentliche Scharfeinstellung der Spektrallinien kann so für jede gewünschte Linie direkt von außen nachkontrolliert werden. Eine gewisse

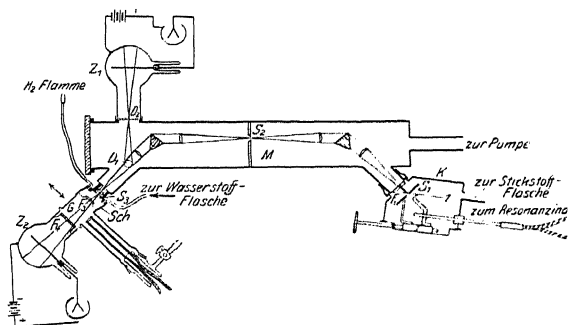



Abb. 13. Schematische Konstruktionszeichnung des Vakuumflußspatdoppelmonochromators von Hilsch und Pohl

Unschärfe der Linien am Austrittsspalt nach Passieren der zweiten Zerlegung ist weniger störend und kann bei den meisten Untersuchungen in Kauf genommen werden. Das zweite, in der Abbildung links befindliche Flußspatprisma kann von außen mittels eines Schliffes um seine Vertikalachse gedreht werden. $D$ ist eine in derselben Weise vertikal drehbare kristalline Quarzplatte von 0,15 mm Dicke, die einen Teil des aus dem Doppelmono-[chro]mator austretenden Lichtes auf die mit einem dünnen Quarz-[fenste]r $D_2$ verschlossene Photozelle $Z_1$ fallen läßt. Der Austritts-[spa]lt $S_3$ ist ein Präzisionsspalt mit Ringeinstellung, der die Einregulierung der für die Messungen benötigten Lichtintensität gestattet. In der speziellen Untersuchung, anläßlich welcher Hilsch und Pohl den Doppelmonochromator entwickelten, wurden Dispersionsfrequenzen verschiedener Alkalihalogenide im Schumanngebiet untersucht. Die in sehr dünner Schicht unter-

suchten absorbierenden Kristalle wurden auf das als Unterlage dienende Flußspatfenster $F_3$ vermittels einer aus der Abbildung ebenfalls erkennbaren Hilfsvorrichtung aufgedampft. Durch das Flußspatfenster $F_4$ schließlich wurde die eigentliche Meßphotozelle $Z_2$ von dem Verdampfungs- und Absorptionsraum abgeschlossen. Die weiteren Einzelheiten sind im Hinblick auf die vakuumspektroskopische Anwendung von geringerem Interesse. Es sei nur noch erwähnt, daß die verwendeten Hochvakuumphotozellen, die auf einer Silberunterlage niedergeschlagene Natriumkathoden hatten, aus Duranglas hergestellt waren und Wolframeinschmelzungen besaßen, um bei dem häufig notwendigen An- und Abkitten keinen Schaden zu nehmen. Der beschriebene Doppelmonochromator war bis zu Wellenlängen von etwa 1600 Å herab hervorragend lichtstark und ist insbesondere zu quantitativen Absorptionsmessungen an festen Körpern geeignet. Die genannte kurzwellige Grenze von etwa 1600 Å ist dabei in erster Linie durch die Verwendung der mehrfachen dünnen Quarzplatten bedingt. Bei sinngemäßem Bau eines ausschließlich Flußspat im Strahlengang verwendenden entsprechenden Apparates würde es keine Mühe machen, derartige Messungen und Untersuchungen bis an die Grenze des Schumanngebietes auszudehnen.

Ferner müssen auch noch die verschiedenen in den letzten Jahren unternommenen Versuche, interferometrische Messungen und Methoden bis in das Schumanngebiet hinein auszudehnen, kurz erwähnt sein. R. Ladenburg und G. Wolfsohn (72) beschreiben so ein im Hinblick auf die Verwendung im Schumanngebiet modifiziertes Jaminsches Interferometer. Gewöhnliche Quarzplatteninterferometer ergeben wegen der notwendigen Plattendicke bereits bei Wellenlängen von etwa 2200 Å vollkommene Absorption, die Verwendung entsprechend dicker Flußspatplatten andererseits würde den Apparat sehr verteuern und wäre außerdem wegen der bei dickeren Flußspatplatten schwer vermeidbaren Inhomogenitäten derselben auch sonst kaum empfehlenswert. Zur Überwindung der Schwierigkeiten können zwei Wege beschritten werden: 1. Man kann, wie dies z. B. W. Traub (73) und auch M. Kirn (74) getan haben, sich mit dünnen Flußspatplatten begnügen (nach dieser Methode wurde von den genannten Autoren die Dispersion der Luft und des Wasserstoffs bis zu einer Wellenlänge von 1850 Å herunter untersucht); 2. man kann, wie es

Ladenburg und Wolfsohn (l. c.) tun, das Jaminsche Interferometerprinzip modifizieren und dann einerseits bei Verwendung von dünnen Quarzplatten bis 1900 Å herunterkommen, wobei man trotzdem dieselben großen Gangunterschiede erzielen kann wie sonst nur bei Verwendung dicker Quarzplatten, andererseits kann man dann auch bei entsprechender Verwendung von dünnen Flußspatplatten direkt im Schumanngebiet interferometrische Messungen ausführen. Die neue, von Ladenburg und Wolfsohn angewandte Konstruktion, die etwa zur selben Zeit und unabhängig auch von A. Filippov (75) vorgeschlagen und zur Untersuchung des Schumanngebietes benutzt worden ist, stellt eine Art von Machschem Interferometer dar. In ähnlicher Weise wie beim Fabry-Perot-Etalon wird an Stelle einer einzigen dicken Platte ein System von zwei dünnen Platten benutzt, die durch ein geeignet durchbohrtes Distanzstück aus Invarstahl in der aus der Abb. 14 ersichtlichen Weise voneinander getrennt sind. Der Apparat besteht dann wie ein gewöhnliches Jaminsches Interferometer aus zwei völlig symmetrischen Plattensystemen. Die Platten $F$ sind mit einem halbdurchlässigen Metallüberzug aus kathodisch aufgestäubtem, bzw. im Hochvakuum aufgedampften Platin bedeckt, während die hinteren Platten $S$ dick mit der schon oben erwähnten Hochheimschen Spiegellegierung verspiegelt sind, die im kurzwelligen Ultraviolett bekanntlich sehr gut reflektiert. In der Abb. 15 ist eine Photographie der beiden Plattenpaare mit ihren auf optischen Reitern angeordneten Haltern wiedergegeben. Man erkennt darauf insbesondere auch die nach Art der bekannten Zeissschen Konstruktion des Fabry-Perot-Etalons gebauten Vorrichtungen, die gestatten, durch Variation des Drucks der Haltfedern die Platten vollkommen parallel zueinander zu stellen. Mit der beschriebenen Anordnung wurde von den genannten Autoren, allerdings nur im Gebiet des langwelligen Schumannultraviolett, die Dispersion verschiedener Gase und Dämpfe untersucht. Es dürfte aber durchaus möglich sein,

Abb. 14. Prinzip des Flußspatinterferometers von Ladenburg und Wolfsohn

durch Anordnung des gesamten Strahlenganges im Vakuum und durch Benutzung eines Flußspatvakuumspektrographen zur Vorzerlegung entsprechende Messungen bis an die kurzwellige Grenze des Schumanngebietes auszudehnen, zumal heute auch kontinuierliche Lichtquellen (siehe das spätere Kapitel „Lichtquellen“) für das kurzwelligere Gebiet zur Verfügung stehen. Die mit Flußspatfenstern verschlossenen Interferenzgefäße, in die die zu untersuchenden Gase eingefüllt werden, besitzen zweckmäßig eine Länge von etwa 1 m. Bezüglich der bei derartigen Dispersions-

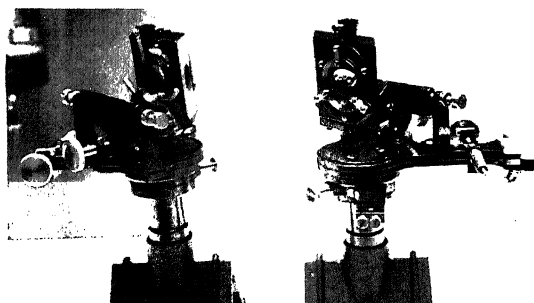



Abb. 15. Flußspatinterferometer nach Ladenburg und Wolfsohn

untersuchungen benutzten Puccianti-Methode sei nur so viel erwähnt, daß dabei die Anzahl $k$ der durch das Gesichtsfeld wandernden Interferenzstreifen gemessen wird, wenn in den Gang des einen Strahls des Interferometers eine Gasmenge von der Schichtdicke $l$, dem Druck $p$ und der Temperatur $T$ eingebracht wird. Der Brechungsexponent des untersuchten Gases ergibt sich dann zu

$$n_{p,\,T} = 1 + \frac{k \cdot \lambda}{l},$$

wobei $\lambda$ die betrachtete Vakuumwellenlänge, $k$ die Anzahl der gewanderten Interferenzstreifen und $l$ die Länge der durchstrahlten Gasschicht ist. Die Reduktion des so für einen bestimmten Druck $p$ und die Temperatur $T$ erhaltenen Brechungsexponenten nimmt man nach einer von Mascart angegebenen Formel vor, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann. Wegen der diesbezüglichen Einzelheiten sei auf die erwähnte Original-

arbeit von Ladenburg und Wolfsohn (72) sowie auch auf die ausführlichen Handbuchdarstellungen verwiesen.

Von J. C. McLennan und F. M. Quinlam (76) wurde ferner ein für das langwellige Schumanngebiet geeignetes Fabry-Perot-Interferometer angegeben, das zur Bestimmung von Standardwellenlängen in dem Gebiet zwischen 2276 und 1979 Å benutzt wurde. Da dieser Apparat von den genannten Autoren ebenfalls nur an der langwelligen Grenze des Vakuumgebietes benutzt wurde und die Untersuchungen noch in Luft ausgeführt worden sind, kann man dieses Verfahren ebenso wie auch das vorher erörterte nicht eigentlich als vakuumspektroskopische Methode bezeichnen. Eine Besprechung an dieser Stelle scheint aber, wie auch in den vorhergehenden Fällen, dadurch gerechtfertigt, daß es grundsätzlich leicht möglich ist, nach diesen Methoden auch direkt im Vakuumgebiet bis zur Durchlässigkeitsgrenze des Flußspats herunter zu arbeiten. Die halbdurchlässige Verspiegelung derartiger für kurzwelliges Ultraviolett geeigneter Interferometerplatten kann man, wie oben angegeben wurde, aus kathodisch zerstäubtem Platin, bzw. nach McLennan und Quinlam (76) auch aus dünn aufgestäubtem Nickel herstellen. Wie bei allen derartigen Interferenzspektroskopen benötigt man auch beim Fabry-Perot einen zur Vorzerlegung dienenden Spektralapparat. Fällt monochromatisches Licht der Wellenlänge $\lambda$ unter dem Winkel $\Theta$ auf einen Fabry-Perot-Etalon, so ergibt sich für die Lage der Intensitätsmaxima die bekannte Beziehung

$$n \cdot \lambda = 2\,t \cdot \cos\Theta\,,$$

in der $t$ die Dicke des Etalons und $n$ die Ordnung des betrachteten Interferenzstreifens ist. Bei senkrechtem Einfall ergibt sich insbesondere daraus

$$n_0 \cdot \lambda = 2\,t\,,$$

so daß man bei bekannter Dicke des Etalons eine unbekannte Wellenlänge $\lambda$ mit größter Genauigkeit absolut messen kann. Das Auflösungsvermögen des Etalons ergibt sich nach W. H. J. Childs (77) zu

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\pi \cdot e}{\lambda \cdot \arcsin\left(\frac{1-r}{1{,}8 \cdot \sqrt{r}}\right)}\,,$$

worin $e$ der Plattenabstand und $r$ das Reflexionsvermögen des Etalons ist. Das Auflösungsvermögen wird also um so größer, je besser das Reflexionsvermögen und je größer der Plattenabstand ist. Diese Abhängigkeit vom Reflexionsvermögen ist eine der Schwierigkeiten, die der Verwendung von derartigen Interferenzspektroskopen im kurzwelligen Ultraviolett vor allem entgegenstehen. Bezüglich der Breite des mit dem Fabry-Perot aufnehmbaren Dispersionsgebietes gilt, daß dasselbe dem Plattenabstand umgekehrt proportional ist, d. h. die Ringe werden um so schärfer und rücken um so näher zusammen, je weiter die Platten voneinander entfernt sind. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die einschlägigen Handbuchdarstellungen sowie auf die Originalarbeiten von Ch. Fabry und A. Perot (78) verwiesen. Erwähnt sei nur noch ein interessanter Versuch von K. Burns (79), mit Hilfe eines aus nicht verspiegelten Flußspatplatten bestehenden Fabry-Perot-Etalons, bei welchem außerdem nicht die Lage der Intensitätsmaxima, sondern die der entsprechenden Minima gemessen wurde, Messungen im Gebiet des Schumannultravioletts auszuführen.

Schließlich ist noch die Methode des bekannten Michelsonschen Stufengitters zu erwähnen, die vor den anderen hier erwähnten interferometrischen Verfahren den wichtigen grundsätzlichen Vorteil aufweist, daß bei Benutzung eines Reflexionsstufengitters keinerlei absorbierende Substanz in den Strahlengang gebracht zu werden braucht. Grundsätzlich könnte man nach diesem Verfahren also bis weit in das Lymangebiet hinein arbeiten. Allerdings ist anzunehmen, daß in jenem Gebiet das dort nur noch geringe Reflexionsvermögen aller bekannten Spiegelsubstanzen bei senkrechtem Lichteinfall die Verwendung stark beschränken wird. Immerhin liegt ein sehr beachtenswerter Versuch aus jüngster Zeit von D. L. McAdam (616) vor, das Michelsonsche Reflexionsstufengitter in Verbindung mit einem Gitterspektrographen mit senkrechtem Lichteinfall zur genauen interferometrischen Wellenlängenbestimmung im Schumanngebiet zu verwenden. Das durch den üblichen Eintrittsspalt in das Spektrographengefäß eintretende Licht fällt zunächst auf einen Konkavspiegel, welcher die Strahlung als paralleles Bündel auf das Reflexionsstufengitter wirft. Der von dem Stufengitter reflektierte Strahl fällt sodann nahezu senkrecht auf ein Konkavgitter.

Das von diesem Gitter entworfene Spektrum wird dann in der üblichen Weise (vgl. auch den folgenden Abschnitt über den Gitterspektrographen mit senkrechtem Lichteinfall) mittels einer auf dem Rowlandschen Kreise angeordneten photographischen Platte aufgenommen. Das benutzte Hilgersche Michelson-Stufengitter war aus geschmolzenem Quarz hergestellt und besaß 25 Stufen, deren Oberfläche mit Platin verspiegelt war. Das Konkavgitter war eins der für vakuumspektroskopische Zwecke üblichen und wies 30000 Striche/inch auf. Wegen näherer Einzelheiten sei auf die trotz ihrer Kürze wichtige Originalarbeit verwiesen. Eine eingehende Behandlung der benutzten Methode findet man auch bei W. E. Williams (617), wo eine prinzipiell gleiche Anordnung für das langwellige Ultraviolett beschrieben ist. Dort wird auch die eingehende Theorie der Methode gegeben. Mittels der neuen Methode ist es McAdam bisher bereits gelungen, Wellenlängenbestimmungen bis zu einer Wellenlänge von 1488 Å herab auszuführen. Eine erhebliche praktische Schwierigkeit, die einer allgemeinen Verwendung allerdings hindernd entgegensteht, liegt in der Notwendigkeit der Verwendung sehr intensiver Lichtquellen begründet. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen von McAdam erwies sich nur die von A. E. Shenstone (443) angegebene Form der in Helium brennenden Kupferhohlkathodenentladung als genügend intensive und doch homogene Strahlungsquelle für das Schumanngebiet als geeignet. Auf jeden Fall aber wird der weitere Ausbau des schönen Verfahrens noch bedeutungsvoll werden für die genaue Festlegung von Wellenlängen im Gebiet des Vakuumultravioletts (vgl. auch das betreffende Kapitel am Schluß dieses Buches).

### b) Der Vakuumgitterspektrograph mit senkrechtem Lichteinfall

**1. Allgemeines über den Gitterspektrographen mit senkrechtem Einfall.** Wie schon einleitend bemerkt wurde, kommen für die Untersuchung des Wellenlängengebietes unterhalb von 1250 Å lediglich Gitterspektrographen in Frage. Für den vakuumspektroskopischen Gebrauch haben sich zwei Gitteraufstellungen als besonders vorteilhaft erwiesen, nämlich die bekannte Methode mit praktisch völlig senkrechtem Lichteinfall, die vor allem in den früheren Jahren ausschließlich benutzt wurde, sowie neuerdings die Methode des streifenden Einfalls, bei welcher die zu

untersuchende Strahlung unter einem sehr geringen, beinahe tangentiellen Winkel auf das Gitter trifft. Die beiden Methoden der Gitterspektroskopie unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer allgemeinen Eigenschaften als auch hinsichtlich der anzuwendenden Untersuchungstechnik so erheblich, daß es notwendig erscheint, die zwei Verfahren in getrennten Kapiteln zu behandeln. Bezüglich der ausführlichen Theorie des Beugungsgitters, insbesondere des Konkavgitters, sei auf die schon oben zitierten eingehenden Hand- und Lehrbücher (z. B. 36, 50, 51) verwiesen, da diese Verhältnisse hier nur soweit als für das Verständnis der vakuumspektroskopischen Methoden notwendig behandelt werden können. Die wichtigste Eigenschaft des Konkavgitters ist, wie bekanntlich erstmalig von Rowland gezeigt wurde, die, daß eine scharfe Fokussierung des gesamten Gitterspektrums statthat, wofern Gittermitte, Eintrittsspalt und photographische Platte sich auf einem Kreise befinden, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Konkavgitters ist. Man übersieht dies am besten bei Betrachtung der vorstehenden Abb. 16, in der $ABC$ das Konkavgitter mit dem Krümmungsradius $r$ ist. Den erwähnten Rowlandschen Kreis erhält man dann, indem man auf der Gitternormalen im Abstand $\frac{r}{2}$ von der Gitteroberfläche einen Kreis mit dem Rowlandradius

Abb. 16. Schema der allgemeinen Konkavgitteraufstellung

$$\varrho = \frac{r}{2}$$

schlägt. Liegt der Eintrittsspalt $S$ an einer beliebigen Stelle auf dem Rowlandkreise und ist $R$ das direkt reflektierte Bild des Spaltes, so liegen die Gitterspektren der verschiedenen Ordnungen rechts und links von diesem direkten Bilde auf dem Rowlandschen Kreise. Die allgemeine Gittergleichung lautet

$$n \cdot \lambda = d \cdot (\sin \varphi \pm \sin \psi) .$$

In derselben ist $n$ die Ordnung des betrachteten Spektrums, $d$ die Gitterkonstante, $\varphi$ der Einfallswinkel und $\psi$ der Beugungswinkel, unter dem die Strahlung der betrachteten Wellenlänge das Gitter verläßt. Wie bereits von Rowland gezeigt wurde, ist es im allgemeinen am vorteilhaftesten, bei senkrechtem Lichteinfall zu arbeiten. Die allgemeine Gittergleichung vereinfacht sich in diesem Fall zu

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \psi \,,$$

dem für den Gitterspektrographen mit senkrechtem Einfall, der im folgenden behandelt wird, maßgeblichen Ausdruck. Die Verwendung des Gitters mit senkrechtem Einfall bringt den für viele Zwecke bedeutsamen Vorteil mit sich, daß die Dispersion bei dieser Art der Gitteraufstellung weitgehend unabhängig von der Wellenlänge ist, so daß man in erster Näherung stets mit einer über das ganze Spektrum konstanten Dispersion rechnen kann. Aus der oben angegebenen allgemeinen Gittergleichung erkennt man zunächst, daß die Dispersion bei schrägem Lichteinfall stärker sein muß als bei senkrechtem. Insbesondere ist, wie schon erwähnt, die Änderung der Dispersion in der Nähe der Gitternormalen bei senkrechtem Einfall so gering, daß man an Stelle des in der genauen Formel auftretenden Sinus direkt den Bogen als der Wellenlänge proportional ansetzen kann. Man erhält dann aus der oben angegebenen Gittergleichung sofort für die Dispersion des Gitters mit senkrechtem Einfall die Beziehung

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d}{f \cdot n} \,,$$

in der $\frac{d\lambda}{dx}$ die Leineardispersion des Apparates, $d$ die Gitterkonstante (d. h. der Abstand zweier benachbarter Teilstriche des Gitters), $f$ die Brennweite des Konkavgitters und $n$ die Ordnung des betrachteten Gitterspektrums ist. Nach dieser Formel hat also beispielsweise ein Gitterspektrograph mit senkrechtem Lichteinfall, der mit einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und einer Gitterteilung von 15000 Strichen/inch (= 591 Strichen pro Millimeter, was eine Gitterkonstante von $d = 1{,}69 \cdot 10^{-3}$ mm bedeuten würde), eine Dispersion von etwa 17,0 Å/mm. Die durch die erwähnte, nur näherungsweise Gültigkeit der Dispersionsformel entstehenden Fehler in der Wellenlängenbestimmung sind

im allgemeinen nur gering, beispielsweise ist so bei einem Gitter von 6,5 m Krümmungsradius nach E. v. Angerer (50) die Abweichung von der genauen Proportionalität an den beiden Enden einer 50 cm langen, genau auf dem Rowlandkreise liegenden Platte nur etwa $0{,}03/n$ Å ($n$ = Ordnung des betrachteten Spektrums). Immerhin muß man bei sehr genauen Wellenlängenmessungen diese Abweichungen durch Einführung eines entsprechenden Korrektionsgliedes berücksichtigen. Für den meistens vorkommenden Fall, daß die photographische Platte entsprechend dem Rowlandkreis des Gitters gebogen ist, sind diese Rechnungen von R. O. Hutchinson (80) durchgeführt worden. Zur Erläuterung der nachstehenden diesbezüglichen Angaben sei auf die nebenstehende Abb. 17 verwiesen, in der $G$ das Konkavgitter, $GN$ die Gitternormale, $N$ der Auftreffpunkt der Gitternormalen auf die auf dem Rowlandkreis liegende, entsprechend gebogene Platte, $S$ der Eintrittsspalt, $R$ das direkt reflektierte Bild desselben, $r$ der Krümmungsradius des Gitters und $X$ die Lage einer beliebigen Spektrallinie auf der Platte ist. Die Bedeutung der Winkel $\varphi$, $\psi$ und $\alpha$ ist aus der Abbildung unmittelbar ersichtlich. Aus der allgemeinen Gittergleichung

Abb. 17. Schema des Konkavgitterspektrographen mit nahezu senkrechtem Lichteinfall

$$\lambda = d \cdot (\sin \varphi - \sin \psi)$$

ergibt sich dann zunächst, daß die unbekannte, am Orte $X$ der Platte liegende Wellenlänge $\lambda$ gleich

$$\lambda = \lambda_n - d \cdot \sin \psi$$

ist, wobei $\lambda_n$ die auf die Auftreffstelle $N$ der Gitternormalen fallende Wellenlänge bedeutet. Es sei ferner $x$ der Linearabstand der unbekannten Wellenlänge $\lambda$ von dem direkten Bild $R$, $c$ der Linearabstand der Wellenlänge $\lambda_n$ von dem direkten Bild (in der Abbildung die Strecke $RN$) und schließlich $\lambda_1$ eine beliebige bekannte, als Standard zugrunde gelegte Wellenlänge, deren entsprechender Linearabstand vom direkten Bild gleich $a$ sei. Für

den Ausdruck für die zu messende unbekannte Wellenlänge $\lambda$ kann man dann

$$\lambda = x \cdot \frac{\lambda_1}{a} + C$$

setzen, worin $C$ das an den Messungen anzubringende Korrekturglied ist. Setzt man zur Abkürzung noch ferner

$$\lambda' = x \cdot \frac{\lambda_1}{a} ,$$

so erhält man für die Korrektur:

$$C = \frac{\lambda'}{6\,d^2} \left[ (\lambda_1^2 - \lambda'^2) - 3\,\lambda_n' \,(\lambda_1 - \lambda') \right]$$

bzw. nach Einsetzen der Werte $x$, $a$, $c$ und $\lambda_1$ an Stelle von $\lambda'$:

$$C = \frac{x \cdot \lambda_1}{6\,d^2 \cdot a} \left[ \left( \lambda_1^2 - \frac{x^2 \cdot \lambda_1^2}{a^2} \right) - \frac{3\,c \cdot \lambda_1}{a} \left( \lambda_1 - \frac{x\,\lambda_1}{a} \right) \right] .$$

Die Wellenlängenkorrektion $C$ ist somit als Funktion der Gitterkonstanten, der zugrunde gelegten Standardwellenlänge $\lambda_1$, der Wellenlänge $\lambda_n$ am Ort des exakt normalen Spektrums sowie der Lage der zu messenden unbekannten Linie auf der Platte gegeben und kann in jedem Falle genau ermittelt werden. Die Korrektion ist naturgemäß Null am Ort des direkten Bildes sowie an der Stelle der zugrunde gelegten Standardwellenlänge, negativ für das Wellenlängengebiet zwischen den beiden Punkten und positiv für alle übrigen $\lambda'$-Werte. Als Beispiel für den beschriebenen Verlauf der Korrektionskurve sei in der nachstehenden Abb. 18 $C$ als Funktion von $\lambda' \left( = \frac{x \cdot \lambda_1}{a} \right)$ für ein Gitter mit 480 Strichen/mm und einem Krümmungsradius von 83,9 cm (entsprechend einer Dispersion von 24,7 A/mm) aufgetragen. Als Standardwellenlänge war dabei 1800 A angesetzt worden. Der Schnittpunkt der Gitternormalen mit dem Rowlandkreis lag etwa bei 2000 A. Bei den modernen Vakuumspektrographen werden fast ausschließlich photographische Platten benutzt, die entsprechend dem Rowlandkreis gebogen sind, so daß man in allen derartigen Fällen die eben gegebene Korrektion anzuwenden hat. Für den praktisch allerdings kaum noch vorkommenden Fall, daß eine ebene, nicht dem Rowlandkreis sich anschmiegende

Platte benutzt wird, haben R. A. Millikan, I. S. Bowen und R. A. Sawyer (81) die entsprechenden Korrekturen angegeben, doch sei auf eine Wiedergabe jener im Wesen natürlich völlig gleichen Formeln hier verzichtet.

Wellenlängenmessungen mit dem Gitterspektrographen werden im allgemeinen heute in der eben erörterten Weise ausgeführt. Zwecks genauer Festlegung von Standardwellenlängen für das Gebiet des extremen Ultravioletts wird ferner die Methode der Überlagerung mehrerer Gitterordnungen benutzt, bei welcher man die in einer höheren Gitterordnung aufgenommene kurzwellige Linie mit einer genau bekannten (beispielsweise interferometrisch gemessenen) langwelligen Standardwellenlänge in der ersten Ordnung vergleicht (Koinzidenzmethode). Außer zur genauen Festlegung von kurzwelligen Normallinien ist diese Methode insbesondere stets anzuwenden, wenn in dem zu untersuchenden Gebiet noch keine Standardlinien bekannt sind, und hat deswegen zur Festlegung aller heute in genügender Menge auch im Kurzwelligen zur Verfügung stehenden Standardlinien gedient. Bei der ersten, von Lyman im Jahre 1906 ausgeführten Messung von Wellenlängen im Gebiet des Vakuumultravioletts (10) wurde allerdings nicht diese Koinzidenzmethode, sondern ein anderes, als Methode der zwei Spalte bekannt gewordenes Verfahren benutzt. Dieses Verfahren, das für die Zwecke der Vakuum-

Abb. 18. Korrektionskurve zur Wellenlängenmessung am Spektrographen mit senkrechtem Einfall

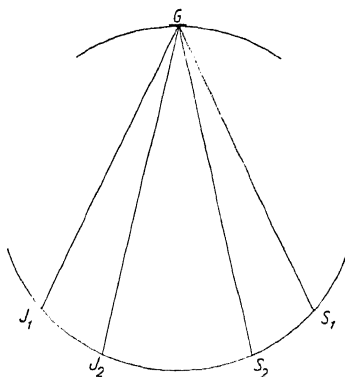



Abb. 19. Wellenlängenmessung nach der Methode der zwei Spalte

spektroskopie heute nur mehr historisches Interesse hat, sei hier trotzdem noch erwähnt, da es nach dieser Methode grundsätzlich möglich ist, kurzwellige Linien genau an langwellige Standardlinien anzuschließen, ohne daß die kurzwellige Linie in höheren Gitterordnungen beobachtet werden muß. Zur Erläuterung des Verfahrens diene die Abb. 19, in der $S$ und $S'$ die beiden gegeneinander auf dem Rowlandkreis versetzten Spalte und $J$ bzw. $J'$ die ihnen zugehörenden direkten Bilder sind. Um denselben Betrag $J—J'$ sind dann auch die von den beiden Spalten entworfenen Spektren gegeneinander verschoben, und zwar ist diese, in Wellenlängen gemessene gegenseitige Verschiebung innerhalb derselben Grenzen, in denen die oben behandelte Annahme konstanter Dispersion gültig ist, für die verschiedenen Wellenlängen beider Spektren konstant. Man photographiert nun durch den einen Spalt das unbekannte kurzwellige Spektrum, und durch den anderen Spalt ein bekanntes langwelliges Spektrum, und weiß dann, daß zwei sich überdeckende Linien in den beiden Spektren sich lediglich um den von der Versetzung der beiden Spalte herrührenden Wellenlängenbetrag unterscheiden. Bei der berühmten ersten Anordnung Lymans war durch Aufnahme zweier bekannter Spektren durch die beiden Spalte die erwähnte Wellenlängenverschiebung zu 1180 Å ermittelt worden. Eine unbekannte kurzwellige Wasserstofflinie, die mit einer Linie des Eisenspektrums bei beispielsweise 2580 Å zusammenfiel, hatte daher eine wahre Wellenlänge von 1400 Å.

2. **Verschiedene Ausführungsformen des Vakuumgitterspektrographen mit senkrechtem Lichteinfall.** Der berühmte Lymansche Vakuumspektrograph, der erste Vakuumgitterspektrograph überhaupt, zeigte bereits alle für den Spektrographen mit senkrechtem Lichteinfall wesentlichen konstruktiven Gesichtspunkte und war technisch schon so gut durchentwickelt, daß er in der Folge als Vorbild für zahlreiche andere Konstruktionen gedient hat. Der Spektrograph besaß ein Konkavgitter von 50 cm Krümmungsradius und war in ein Messingrohr von 9,1 cm Innendurchmesser und 96 cm Länge eingebaut. Die Wandstärke des Gefäßes betrug dabei 1,5 mm. Diese schlanke Bauart, die dadurch bedingt ist, daß mit kürzer werdenden Wellen das Spektrum erster Ordnung immer näher an das direkte Bild heranrückt, ist für Vakuumspektrographen mit senkrechtem Lichteinfall typisch. Es ent-

spricht dieser Fall der Gitteraufstellung übrigens ganz einer für das Sichtbare schon vor Lymans Arbeiten von A. Eagle (82) durchgebildeten Gitteraufstellung. Auf dem einen Ende des Spektrographengefäßes ist das in einem Halter in allen Richtungen verschiebbare und drehbare Gitter angebracht, während der Lichteintrittsspalt nebst der Kassette sich auf der anderen Seite des Gefäßes befindet. Die nähere technische Anordnung dieser

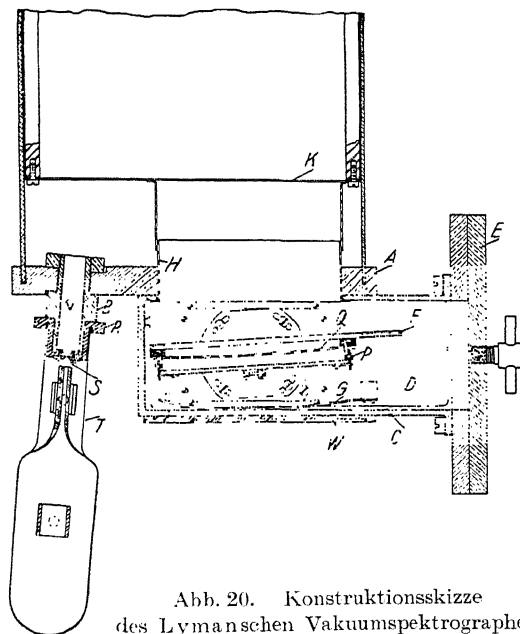



Abb. 20. Konstruktionsskizze des Lymanschen Vakuumspektrographen

Teile erkennt man aus der Abb. 20. Die Kassette mit der Photoplatte (Format 1 × 4 cm), die, wie man aus der Figur deutlich erkennt, entsprechend dem Rowlandkreis gebogen ist, wird durch das mit dem Deckel *E* verschließbare Seitenrohr eingeführt. Eine bei *W* aufgekittete Glasplatte gestattet den Einblick und die Kontrolle der Justierungen in dem bereits evakuierten Apparat. Eine sinnreiche Einrichtung gestattet ferner, zwecks Ausführung von Serienaufnahmen die photographische Platte ohne Beeinträchtigung des Vakuums so zu verschieben, daß der Reihe nach verschiedene Stellen der Platte belichtet werden können.

Die näheren technischen Einzelheiten dieser Vorrichtung zur Plattenverschiebung erkennt man aus der Abb. 21. Die Kassette gleitet in der Schienenführung *DD* in vertikaler Richtung an einer feststehenden Blende vorbei, die die Platte bis auf die Partie, auf der gerade ein Spektrum aufgenommen werden soll, gegen die von dem Gitter kommende Strahlung abdeckt. Auf der Rückseite der Kassette sind in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise eine Reihe von Sperrzähnen *I*, *I*, *I* angebracht, die gegeneinander in dem für die Plattenverschiebung benötigten Abstande versetzt in zwei Reihen senkrecht untereinanderliegen. Der um die Achse *F* drehbare Arm *E* trägt an seinem oberen Ende einen Zapfen *G*, der in die Sperrzähne *I* eingreift, derart, daß die Kassette jedesmal um den Abstand zweier Zähne *I*, *I* weiter nach unten sinkt, wenn man den Sperrhebel *E* von der einen Seite auf die andere umlegt. Die Hin- und Herbewegung dieses Hebels erfolgt dabei von außen vermittels eines Magneten, den man entsprechend am Spektrographengehäuse entlang bewegt. Verschiedene, im wesentlichen ähnlich wie der beschriebene Lymansche Vakuumspektrograph konstruierte kleinere Gitterspektrographen wurden auch von J. C. McLennan (83) angegeben, doch kann auf eine nähere Beschreibung dieser heute in technischer Hinsicht veralteten Apparate hier verzichtet werden. Eine neuere und vor allem auch hinsichtlich der technischen Nebeneinrichtungen sehr gut durchkonstruierte Form des Vakuumgitterspektrographen mit senkrechtem Lichteinfall wurde von R. A. Sawyer (84) beschrieben. Die Konstruktionsskizze dieses Apparates, der von

Abb. 21. Vorrichtung zur magnetischen Plattenverschiebung unter Vakuum

Sawyer im Jahre 1927 anläßlich seines Gastaufenthaltes in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Paschenschen Laboratorium durchgebildet wurde (gebaut von Herrn H. Lesche), ist in Abb. 22 wiedergegeben. Der mit einem Teddington-Gitter von 1 m Krümmungsradius (15000 Striche/inch, Dispersion 17,0 Å/mm) versehene Spektrograph besitzt ein Vakuumgehäuse aus einem innen verzinnten Messingrohr von 15 cm Durchmesser

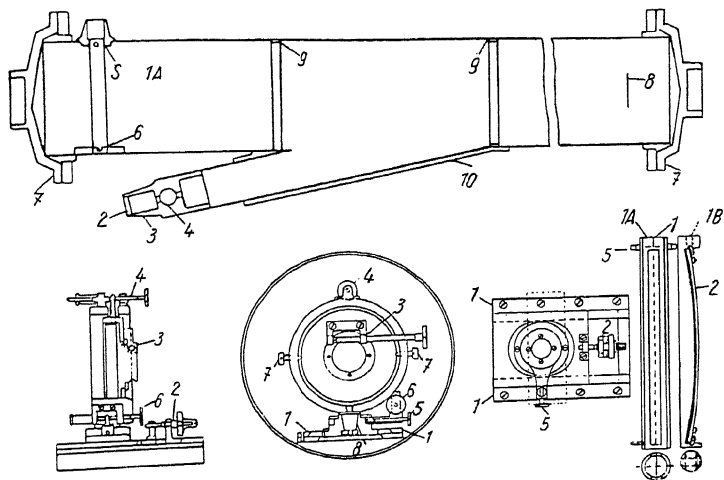



Abb. 22. Konstruktionszeichnung des Sawyerschen Vakuumspektrographen mit senkrechtem Einfall

und 1,20 m Länge, das an seinen beiden Enden durch mit Ramsayfett gedichtete, aufgeschliffene, dicke Bronzedeckel verschlossen wird. Der Gitterhalter besitzt eine aus der Zeichnung erkennbare Grob- und Feinverstellung, die es ermöglicht, das Gitter in allen Richtungen zu verschieben und zu drehen. Die Kassette ist in der üblichen Weise entsprechend dem Rowlandkreis gebogen und wird durch eine kleine, mit einem Glasdeckel verschließbare Seitenöffnung bei *S* eingeführt. Der Kassettenhalter ist zwecks genauer Einjustierung verstellbar und kann um einen am Orte des direkten Bildes liegenden Drehzapfen 6 geschwenkt werden. Der Eintrittsspalt 2 des Spektrographen ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, an einem gesonderten, an das Hauptgefäß V-förmig angesetzten

kleineren Rohr angebracht und so eingerichtet, daß man ihn schnell zwecks Reinigung und Neueinstellung herausnehmen und völlig reproduzierbar wieder in die alte Lage einsetzen kann, ohne daß eine Neujustierung des Apparates notwendig wird. Der Spalt selbst ist denkbar einfach und zweckmäßig gebaut. Die aus gehärtetem Stahl bestehenden Spaltbacken werden unter einem mit Okularmikrometer versehenen Mikroskop in der gewünschten Entfernung voneinander parallel eingestellt und mittels einfacher kleiner Metallschrauben fixiert. Wie schon in dem Kapitel über Flußspatspektrographen erwähnt wurde, ist es von Wichtigkeit, daß die Spaltbacken auf der dem Gitter zugekehrten Seite unter einem der Öffnung des Spektrographen entsprechenden Winkel angeschliffen sind, da anderenfalls bei engem Spalt der Apparat nicht voll ausgeleuchtet wird. Zwischen dem Spalt und dem Hauptgefäß befindet sich ferner ein großer Metallhahn 4, dessen Küken ebenfalls entsprechend dem Öffnungswinkel des Spektrographen konisch ausgebohrt ist. Dieser Hahn, der bei den Aufnahmen zugleich als Lichtverschluß für den Spektrographen dient, ermöglicht es, schnell den Spalt nachzuregulieren oder auch die Lichtquelle gegen eine andere auszuwechseln, ohne daß dazu das Vakuum in dem Hauptgefäß des Spektrographen zerstört werden muß. Wichtig für das gute Arbeiten aller derartigen Spektrographen ist die Fernhaltung des stets vorhandenen indirekten Streulichtes von der Platte. Zu diesem Zweck ist das Innere des gesamten Spektrographen matt schwarz oxydiert. Die Verwendung der sonst bei optischen Instrumenten für derartige Zwecke meist benutzten schwarzen Lackanstriche ist bei Vakuumspektrographen wegen der bei derartigen organischen Substanzen meist erheblichen Gasabgabe weniger ratsam. Der Abhaltung von Streulicht dienen ferner eine Reihe von ebenfalls matt schwarz gebeizten Metallblenden, die an verschiedenen Stellen des Hauptrohres und des Spaltrohres angeordnet und mit jeweils dem Öffnungswinkel des Gitters entsprechenden rechteckigen Öffnungen versehen sind. Im Falle des beschriebenen Sawyerschen Spektrographen erwiesen sich so vier derartige Blenden im Hauptgefäß, die von dem Gitter 12, 45, 70 und 90 cm entfernt waren, sowie zwei weitere Blenden in dem Spaltrohr, die 20 bzw. 40 cm von dem Spalt entfernt waren, als sehr zweckmäßig. Die Justierung des Sawyerschen Vakuumspektrographen ist dank der zweck-

entsprechenden technischen Durchbildung desselben sehr einfach auszuführen. Nachdem man sich zunächst davon überzeugt hat, daß alle Teile richtig im Strahlengang liegen und das Gitter vollkommen ausgeleuchtet ist, stellt man mit Hilfe einer kleinen Glühbirne zunächst visuell, dann genauer photographisch durch Verschieben des Gitters das direkte Bild auf der Platte scharf ein. Zur weiteren Justierung hat man dann lediglich, immer noch bei Luftfüllung des Spektrographen, das zwischen 1850 und etwa 3500 Å liegende Gebiet des Kupfer- oder Eisenbogens aufzunehmen. Man macht dann unter Schwenken der Kassette um den obenerwähnten, an der Stelle des direkten Bildes liegenden Drehzapfen eine Reihe von Aufnahmen (vorteilhaft auf gewöhnlichem photographischem Film). Der Spektrograph ist, wenn auf diese Weise das langwellige Spektralgebiet scharf erhalten worden ist, zugleich auch für das gesamte kurzwellige Gebiet im Vakuumultraviolett einjustiert. Sehr nützlich bei derartigen Spektrographen ist die Kontrolle des Spektrographen während des Betriebes vermittels eines kleinen an der Stelle des direkten Bildes auf die Kassette aufgesetzten Rechtwinkelprismas, das man durch das Glasfenster in dem Deckel *S* von außen beobachten kann (85, 86). Man kann auf diese Weise beispielsweise jederzeit feststellen, ob das Gitter voll ausgeleuchtet und ob insbesondere der Spalt während der ganzen Exposition offen ist. Ein nur in unwesentlichen Punkten von der beschriebenen Sawyerschen Konstruktion abweichender Vakuumspektrograph wurde nach den Angaben von F. Simeon und C. F. Smith (87) von der Firma A. Hilger in London gebaut. Desgleichen wurden ähnliche Spektrographen von E. Bloch (88) sowie von W. Tschulanowsky (89) angegeben. Bei dem Spektrographen des letztgenannten Autors konnte durch einen Vakuumtrieb die Gitterstellung von außen verändert werden, so daß wahlweise außer dem kurzwelligen Spektralgebiet auch das langwelligere Schumanngebiet nebst dem gewöhnlichen Ultraviolett aufgenommen werden konnte. Will man außer dem kurzwelligen Teil des Spektrums auch das langwellige Spektrum auf derselben Aufnahme erhalten, so wählt man allerdings zweckmäßiger nicht die bisher behandelte schlanke Konstruktion, sondern eine sektorförmige Bauart des Spektrographengehäuses. Diese Konstruktion, die für Vakuumspektrographen erstmalig von E. P. Lewis sowie J. J. Hop-

field (90) angegeben wurde, ist von K. T. Compton und J. C. Boyce (91) für einen großen, mit einem 2-m-Gitter ausgerüsteten Vakuumspektrographen benutzt worden. Die nachstehenden Angaben (92) beziehen sich auf eine neuere verbesserte Ausführung dieses Apparates, dessen Konstruktionszeichnung in der Abb. 23 dargestellt ist. Das Gehäuse des Spektrographen ist bei einer Länge von etwa 2,5 m und einer Höhe von 23 cm auf der Gitterseite 23 cm, auf der Kassettenseite 75 cm breit und besteht, um die bei dieser Größe sehr erheblichen Kräfte des Luftdrucks aushalten zu können, aus 1,25 cm dicken, innen außerdem noch mit stabilen Metallstreben versteiften Messingplatten.

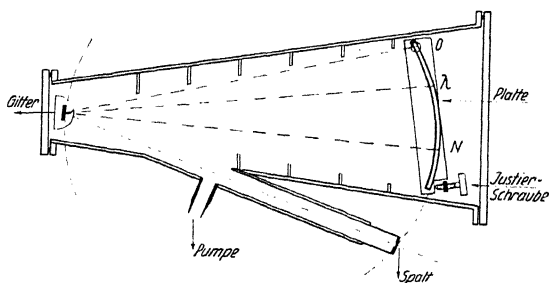



Abb. 23. Konstruktionszeichnung des 2-m-Spektrographen von Compton und Boyce

Der Eintrittsspalt ist wie beim Sawyerschen Spektrographen in einem besonderen Ansatzrohr montiert, das an der Seite des Spaltes einen großen Metallkonus zum Aufsetzen der Lichtquelle trägt. Die Rückseite des Spektrographens kann zum Auswechseln der photographischen Platte geöffnet werden. Die Vakuumdichtung geschieht an dieser Stelle mittels zwischengelegter Gummischeiben. Die für den Spektrographen benutzten Schumannplatten mußten aus einem besonders dünnen Glas hergestellt werden, um über den erforderlichen großen Bereich von mehr als 50 cm entsprechend dem Rowlandkreis gebogen werden zu können. Eine magnetisch zu betätigende Vorrichtung von ähnlicher Art, wie schon oben beim Lymanschen Apparat beschrieben, gestattete es, die Platte unter Vakuum zu verschieben, so daß bis zu 10 Aufnahmen hintereinander gemacht werden konnten. Bei Verwendung eines 2-m-Gitters von 1182 Strichen/mm (30000 Strichen/inch) ergab sich eine Dispersion von 4,27 Å/mm,

so daß demnach das Spektrum in der ersten Ordnung auf der Platte den Bereich von 0—2500 Å überdeckte. Zur Evakuierung des Spektrographen wurde eine große, leistungsfähige Öldiffusionspumpe benutzt, die am Spektrographen ein Endvakuum von $10^{-5}$ mm ergab. Eine gewisse Schwierigkeit bereitet in allen derartigen Fällen die Vakuumdichtung der großen Metallgefäße. Unter Umständen empfiehlt es sich, zu diesem Zweck das Äußere des Spektrographengefäßes mehrmals mit Schellacklösung zu bestreichen. Bei Verwendung von guten gewalzten Blechen und von gezogenen Rohren wird man jedoch meistens ohne derartige Maß-

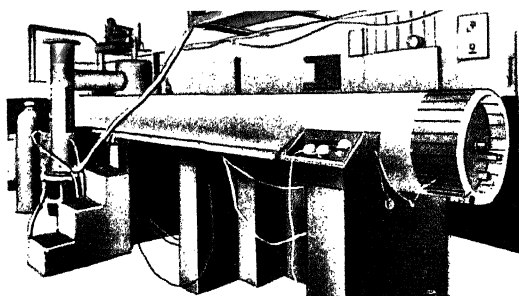



Abb. 24. Gesamtansicht des Harrisonschen 6-m-Spektrographen

nahmen auskommen können, zumal auch heute genügend große und leistungsfähige Vakuumpumpen zur Verfügung stehen, die selbst gegen kleine Undichtigkeiten ein hohes Vakuum aufrechterhalten können. Vakuumtechnische Schwierigkeiten waren auch in erster Linie der Grund dafür, daß in der ersten Zeit der Vakuumspektroskopie nur kleinere Spektrographen verwendet wurden. Hohes Spektrographenvakuum ist nämlich bei Untersuchungen des extremen Ultravioletts von größter Wichtigkeit, da andernfalls störende Absorption der Restgase, sowie Schleierbildung auf der Platte auftreten kann. Da derartige Schwierigkeiten heute infolge der Entwicklung der modernen Hochvakuumtechnik nicht mehr bestehen, ist es jetzt möglich, Vakuumspektrographen von praktisch jedem gewünschten großen Volumen zu bauen. Ein derartiger großer Vakuumspektrograph für senkrechten Lichteinfall, der mit einem 6-m-Gitter ausgerüstet war, wurde neuerdings von G. R. Harrison (93) beschrieben. In der Abb. 24 ist

eine Gesamtansicht dieses bisher größten Vakuumspektrographen gegeben. Das Hauptgefäß des Spektrographen besteht aus einer Vanadiumstahlröhre von 40 cm Innendurchmesser und 7 m Länge. Zur Erzielung der notwendigen Temperaturkonstanz und zugleich als Schutz gegen mechanische Erschütterungen ist diese Röhre außen von einer etwa 7 cm dicken Korkschicht umgeben. Zur Aufstellung des Spektrographen dienen sechs massive Steinsäulen. Eine große Öldiffusionspumpe diente zur Evakuierung des 850 Liter betragenden Volumens. Die Vakuumleitung zwischen Diffusionspumpe und Spektrograph war möglichst kurz und hatte den sehr großen Innendurchmesser von 20 cm, um eine möglichst große Pumpleistung zu geben. Ein großer Metallhahn in dieser Pumpleitung erlaubte, den Spektrographen von der Hochvakuumpumpe abzuschließen. Bei Verwendung von Apiezonöl in der Diffusionspumpe war zur Erzielung eines Gefäßvakuums von weniger als $10^{-5}$ mm lediglich eine Kühlung des Ausfriergefäßes mit Leitungswasser notwendig. (Bei Verwendung von N-Butylphthalat, dessen Dampfdruck etwa den 150-fachen Wert hat, muß dagegen mit Kohlensäureschnee bzw. mit flüssiger Luft gekühlt werden.) An dem Spektrographen war weiter eine Vorrichtung zur Auswechselung der photographischen Platte ohne Zerstörung des Vakuums in dem Hauptgefäß vorhanden. Zu diesem Zweck war der Teil des Spektrographen, in dem sich die Platte befand, durch eine von außen zu betätigende Vakuumtür gegen das Hauptgefäß abschließbar. Im Zusammenhang mit den hier erwähnten Vorrichtungen zum Auswechseln der Platte unter Vakuum sei ferner auch auf die verschiedenen, vor allem bei Massenspektrographen häufig benutzten kleineren Ausführungsformen von Plattenschleusen, insbesondere auf eine von R. Conrad (94) angegebene Konstruktion verwiesen, die man ohne wesentliche technische Änderungen auch für Vakuumspektrographen verwenden kann. Das Auswechseln der Platte ohne Zerstörung des Hauptvakuums ist besonders auch im Hinblick auf die beim Lufteinlassen sonst an den Wänden des Spektrographengefäßes okkludierenden Gase, die man erst nach längerem Pumpen wieder entfernen kann, von Bedeutung. Beispielsweise mußte der beschriebene große Harrisonsche Spektrograph, auch wenn er nur wenige Minuten lang geöffnet an der Luft gestanden hatte, länger als einen Tag gepumpt werden, bis insbesondere die letzten

Reste der Luftfeuchtigkeit aus ihm wieder entfernt waren, die bei derartig großen Lichtwegen (hier insgesamt 12 m) naturgemäß viel stärker stören als bei kurzbrennweitigen Spektrographen. Es ist daher allgemein bei Vakuumspektrographen von Vorteil, daß man, wenn zum Zwecke des Öffnens des Gefäßes Luft eingelassen werden muß, mit einem Trockenmittel getrocknete Luft bzw. Stickstoff einleitet. Es sei noch bemerkt, daß die Dispersion des Harrisonschen Spektrographen bei Benutzung eines 6-m-Gitters von 1182 Strichen/mm in der ersten Gitterordnung 1,32 Å/mm betrug. Da lichtstärkere Spektren sogar noch in der sechsten Gitterordnung erhalten werden konnten, war daher eine Dispersion von 0,22 Å/mm verfügbar. Wie in dem späteren Abschnitt über Gitterspektrographen mit streifendem Einfall näher ausgeführt werden wird, ist es nach jener Methode mit wesentlich geringeren technischen Mitteln möglich, ähnlich große Dispersionen zu erzielen und zudem auch im Gebiet des kurzwelligen Ultravioletts noch zu arbeiten, wo die Methode des senkrechten Einfalls versagt. Es muß jedoch betont werden, daß demgegenüber der Spektrograph mit senkrechtem Einfall gewisse Eigenschaften besitzt, die auch heute noch seine Verwendung bei manchen Untersuchungen, auch wenn es sich um die Erzielung großer Dispersionen handelt, gegenüber der Methode des streifenden Einfalls vorteilhaft erscheinen lassen. Es ist dies zunächst die Tatsache, daß es nur bei senkrechtem Lichteinfall möglich ist, eine von Astigmatismus freie Abbildung des Spaltes zu erzielen. Demgemäß können Untersuchungen, bei denen eine ähnliche Abbildung der Lichtquelle benötigt wird, wie beispielsweise Untersuchungen der räumlichen spektralen Lichtverteilung in einer Lichtquelle, nur nach der Methode des senkrechten Einfalls ausgeführt werden. Wichtig ist ferner die schon eingehend behandelte Eigenschaft des Spektrographen mit senkrechtem Einfall, daß die Dispersion bis auf die geringe, leicht anzubringende Korrektion über das ganze Wellenlängengebiet konstant ist. Dies ist vor allem bei der genauen Festlegung von Standardlinien nach der Methode der Überlagerung der Linien in den verschiedenen Gitterordnungen von Bedeutung, zumal wenn die zu messenden Linien sehr weit von anderen schon bekannten Linien entfernt liegen. Eine entsprechend genaue Wellenlängenextrapolation über ein weites Gebiet hinweg ist bei dem Spektrographen mit streifendem Einfall

nicht möglich, vielmehr kann man dort nur Linien, die dicht beieinanderliegen, mit der für Standardlinien notwendigen Genauigkeit miteinander vergleichen.

**3. Gitter für Vakuumspektrographen.** Ein großer prinzipieller Nachteil der Methode des senkrechten Einfalls ist allerdings die schon erwähnte Unmöglichkeit, nach dieser Methode das Gebiet der extrem kurzwelligen Spektren aufzunehmen. Dieses Versagen hängt mit dem mit abnehmender Wellenlänge immer geringer werdenden Reflexionsvermögen optischer Spiegel zusammen, wie in dem Kapitel über Spektrographen mit streifendem Einfall noch ausführlicher dargelegt werden soll. Die für Untersuchungen im sichtbaren Spektralgebiet gewöhnlich benutzten Gitter, die mit verhältnismäßig tiefen, unter starkem Druck des Schneidediamanten hergestellten Gitterfurchen versehen sind, versagen bei Anwendung im Spektrographen mit senkrechtem Lichteinfall bereits bei Wellenlängen unterhalb von 500 bis 600 Å. Man kann jedoch auch bei senkrechtem Einfall noch kurzwelligere Spektren, günstigstenfalls bis 140 Å herab, erhalten, wenn man nach dem Vorgang von R. A. Millikan und I. S. Bowen (13, 14) die schon in der Einleitung kurz erwähnten sogenannten „leichtgeritzten" Gitter benutzt. Diese Gitter werden nach einem von F. Simeon (95) angegebenen Verfahren, das insbesondere in Amerika systematisch für die Herstellung von vakuumspektroskopischen Gittern ausgearbeitet worden ist, mit besonders feinen Teildiamanten und unter ganz leichtem Druck der Teilvorrichtung geritzt. Nach den eingehenden diesbezüglichen Untersuchungen von R. A. Millikan, I. S. Bowen und R. A. Sawyer (81) sind die günstigen Reflexionseigenschaften der leichtgeritzten Gitter im kurzwelligen Vakuumgebiet im wesentlichen dadurch bedingt, daß bei diesen Gittern das Licht nicht wie bei normal geritzten Gittern an den Gitterfurchen selbst, sondern an den zwischen den Gitterfurchen stehengebliebenen Partien der ursprünglichen Oberfläche reflektiert bzw. gebeugt wird. Es bereitet aus diesem Grunde erhebliche Schwierigkeiten, leichtgeritzte Gitter mit einer kleinen Gitterkonstante (großer Strichzahl pro Millimeter) herzustellen, da dann leicht der Zwischenraum zwischen den Furchen bei der Ritzung beschädigt wird. Nach den Erfahrungen der genannten Forscher ergeben leichtgeritzte Gitter mit etwa 500 Strichen/mm die besten Resultate in dem Gebiet zwischen 200

und 300 Å. Die Leistungsfähigkeit derartiger leichtgeritzter Gitter bei senkrechtem Lichteinfall wurde in neuerer Zeit nochmals eingehend behandelt von E. Ekefors (96), der die Ergebnisse der amerikanischen Forscher bestätigte und insbesondere die starke Abhängigkeit der Eignung dieser Gitter für das kurzwelligste Gebiet von den Herstellungsbedingungen darlegte. Es sei ferner erwähnt, daß nach I. S. Bowen (32) auch sehr gute leichtgeritzte Gitter, die kurz nach der Herstellung im Gebiet zwischen 200 und 300 Å lichtstarke Spektren gaben, diese günstigen Eigenschaften leicht verlieren, wenn sie einige Monate mit Luft in Berührung waren. In demselben Sinne wirken natürlich auch die Gase, die von den Elektroden der Lichtquelle, besonders bei Benutzung eines hot spark, abgegeben werden und die leicht in das Spektrographengefäß gelangen können. Besonders schädlich, auch für gewöhnliche Gitter, sind kohlenstoffhaltige Dämpfe, die bei der Zersetzung organischer Stoffe (Hahnfett usw.) entstehen. Die Herstellung der für Vakuumspektrographen verwendeten Konkavgitter geschieht im wesentlichen noch heute nach denselben Methoden, die seinerzeit von Rowland ausgearbeitet worden sind. Da derartige Gitterteilmaschinen sehr kostspielige und umfangreiche Anlagen darstellen und zur Gitterherstellung zudem jahrelange technische Spezialerfahrungen benötigt werden, werden auch heute noch derartige Gitter nur in einigen wenigen Instituten und Laboratorien hergestellt. Die berühmtesten Gitterteilmaschinen, auf denen auch die meisten für Vakuumspektrographen verwendeten Gitter hergestellt wurden, sind die in Amerika, in England und neuerdings auch in Schweden. In Amerika sind so verschiedene der alten Rowlandschen Maschinen von J. A. Anderson (97) sowie von R. W. Wood [nähere Angaben bei E. v. Angerer (50)] wieder in Betrieb genommen und beispielsweise auch zur Herstellung von leichtgeritzten Gittern verwendet worden. In England werden im National Physical Laboratory in Teddington auf einer alten Blythswoodschen Teilmaschine [Beschreibung der Maschine bei F. Göpel (98)] gute, für Vakuumspektrographen geeignete Gitter hergestellt. Schließlich wurden in den letzten Jahren in Uppsala in Schweden im Siegbahnschen Institut mehrere kleinere Teilmaschinen gebaut, die im besonderen Hinblick auf die Herstellung von Plan- und Konkavgittern für die

Zwecke der Vakuumspektroskopie und der Gitterspektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen konstruiert sind. Für die normale spektroskopische Verwendung sind diese Siegbahnschen Gitter allerdings weniger geeignet, da mit den dortigen Maschinen bisher nur sehr kleine Gitterflächen, wie man sie zur Untersuchung der extrem kurzwelligen Strahlungen benötigt, geteilt werden können. Immerhin scheinen die neuartigen konstruktiven Gesichtspunkte, die beim Bau der Teilmaschinen in Uppsala Anwendung gefunden haben, eine kurze Erwähnung auch an dieser Stelle zu rechtfertigen. Abweichend von den Konstruktionen der anderen Teilmaschinen sind zur Vermeidung von durch die Antriebsvorrichtung bedingten Fehlern in der Gitterteilung die eigentliche Gitterteilvorrichtung und die verschiedenen Hilfs- und Antriebsmaschinen auch mechanisch vollkommen voneinander getrennt auf zwei gesonderten Betonsockeln montiert. Die Bewegung der Teilmaschine erfolgt durch eine dünne Stahlstange, die lediglich im Augenblick des Teilvorganges mit der Teilvorrichtung in Verbindung steht und nach Herstellung einer jeden Furche wieder ausgekuppelt wird. Periodische Teilungsfehler, die besonders störend sind (vgl. das nächste Kapitel über Gittergeister) werden auf diese Weise praktisch vollkommen vermieden. Es treten bei den üblichen Teilmaschinen ferner leicht Beschädigungen der Gitteroberfläche durch das Aufsetzen der teilenden Diamantspitze auf. Durch eine sinnvolle Konstruktion ist dies bei den schwedischen Maschinen ebenfalls vermieden, so daß insbesondere auch die Teilung der gesamten Gitterfläche durchgeführt werden kann, ohne daß während der Herstellung des Gitters die Spitze des Teildiamanten beschädigt wird und so Unregelmäßigkeiten in der Teilung auftreten. Nähere Einzelheiten darüber sowie auch Mikrophotographien von Gitteroberflächen, die auf verschiedenen Maschinen hergestellt wurden, findet man in einer diesbezüglichen Arbeit von M. Siegbahn und T. Magnusson (99), auf die hier verwiesen sei. Auf den oben erwähnten Rowlandschen Maschinen werden Konkavgitter mit 568, 591, 787 und 1182 Gitterstrichen/mm hergestellt, mit der englichen Maschine in Teddington Teilungen mit 566 Strichen/mm, im Siegbahnschen Institut Gitter mit 288, 576 und 1152 Strichen/mm (100). Mit Hilfe einer mit besonderer Präzision gebauten kleinen Maschine in Uppsala wurden ferner, wie nur beiläufig erwähnt sei, für die

Zwecke der Spektroskopie im ultraweichen Röntgengebiet kleine, nur wenige Millimeter breite Plangitter hergestellt, die bis zu 1800 Striche/mm aufwiesen und die somit die feinsten bisher hergestellten optischen Beugungsgitter darstellen (99). Als Material für vakuumspektrographische Gitter kommt Glas oder das bekannte Spiegelmetall (etwa 70% Cu und 30% Sn) sowie auch neuerdings (100) nichtrostender Stahl in Frage. Die Frage, welchem Gittermaterial bei vakuumspektroskopischen Arbeiten der Vorzug zu geben ist, ist bis heute noch unentschieden. Nach älteren Untersuchungen von R. W. Wood und Th. Lyman (101) sowie nach neueren Ergebnissen von E. Ekefors (102) sollen im äußersten Ultraviolett Glasgitter bessere Resultate ergeben, während M. Siegbahn und T. Magnusson (100) sowie auch B. Edlén und A. Ericson (103) auch bei kürzesten Wellen keinen merklichen Unterschied fanden. Allgemein haben Glasgitter gegenüber Metallgittern den Vorteil der leichteren Reinigungsmöglichkeit, dagegen haben Glasgitter wieder leichter Fehler infolge unregelmäßig profilierter Gitterfurchen, da bei der größeren Härte des Glases dort leichter eine Beschädigung der Spitze des Teildiamanten eintreten kann. Nach letzthin von H. M. O'Bryan (104) unternommenen Versuchen ist die Eignung eines Gitters für einen bestimmten Spektralbereich in erster Linie bedingt durch die Art der angewandten Gitterteilung und insbesondere in erheblichem Maße von der Form des eingeritzten Furchenprofils abhängig. Dieser Einfluß der Furchenform und Tiefe wurde neuerdings in Fortsetzung der schon erwähnten ersten derartigen Untersuchungen von Millikan und Bowen (13, 14, 81) von J. E. Rosenthal (105) auch theoretisch behandelt, wobei die ältere Theorie des Beugungsgitters von Rowland, Anderson, Sparrow und anderen beträchtlich erweitert wurde. Unter anderem ergab sich, daß im Falle des senkrechten Einfalls ein gleichseitig-dreieckiges Furchenprofil theoretisch am günstigsten wirken muß. Schließlich seien noch Beobachtungen von A. H. Pfund (106) erwähnt, der im Wellenlängengebiet der Lymanserie des Wasserstoffs das Reflexionsvermögen verschiedener Substanzen bei senkrechtem Einfall der Strahlung bestimmte. Die für eine Wellenlänge von etwa 1000 Å geltenden Ergebnisse sind in der nachstehenden Tab. IV dargestellt:

Tabelle IV
Reflexionsvermögen (%)

| | Reflexionsvermögen (%) | | Reflexionsvermögen (%) |
|---|---|---|---|
| Silber . . . . . . | 5,1 | Selen . . . . . . . | 6,5 |
| Spiegelmetall . . . | 5,2 | Tellur . . . . . . | 7,2 |
| Gold . . . . . . . | 6,3 | Glas . . . . . . . | 8,5 |
| Platin . . . . . . | 8,0 | Quarz . . . . . . | 13,5 |

In diesem Zusammenhang seien auch noch weitere Untersuchungen von A. H. Pfund (107) sowie von P. R. Gleason (108) erwähnt. Der letztere Autor bestimmte beispielsweise außer für zahlreiche Metalle auch für Quarz, Flußspat und Glas das Reflexionsvermögen zwischen 585 und 1850 Å. Nur beiläufig sei erwähnt, daß danach Quarz sowie auch Flußspat Reflexionsmaxima bei 1220 bzw. 1125 Å zeigen.

4. **Gittergeister.** Die in diesem Kapitel zu behandelnden Gittergeister sind durch periodische Teilungsfehler des Gitters bedingt und können auch bei Untersuchungen im kurzwelligen Ultraviolett sehr störend sein. Man erhält dann bekanntlich Bilder einer betrachteten Spektrallinie nicht nur an den aus der einfachen Gittergleichung sich ergebenden Stellen (die verschiedenen Ordnungen der Linie), sondern noch weitere schwächere Bilder derselben Linie an mehreren anderen Stellen der Platte. Man unterscheidet zwei Haupttypen unter diesen Gittergeistern: 1. die sogenannten Rowlandgeister, 2. die Lymangeister. Die ersterwähnte, von Rowland genau untersuchte und in ihren Ursachen erkannte Art der Gittergeister ist durch langperiodische Teilungsfehler (Fehlerperiode etwa 500 bis 1000 Gitterstriche) bedingt. Dieses Fehlergitter überlagert sich gewissermaßen der Wirkung des eigentlichen Gitters, und es ergibt sich dann dieselbe Wirkung, als wenn hinter dem fehlerfreien Gitter noch ein zweites grobes Gitter, dessen Gitterstriche den Abstand der Fehlerperiode haben, aufgestellt wäre. Wie man leicht erkennt, liegen in diesem Falle die Geister in einem Abstand von $n/P$ ($n = 1, 2, 3, \ldots$) zu beiden Seiten der reellen Linie, wenn $P$ die in Gitterstrichen gemessene Fehlerperiode des Gitters ist. Die Rowlandgeister liegen also insbesondere stets symmetrisch zur reellen Linie, wodurch ihre Erkennung sehr erleichtert wird. Die Lymangeister

(109, 110) sind viel lichtschwächer als die Rowlandgeister, ihre Intensität ist nur etwa $^1/_{1000}$—$^1/_{10000}$ der zugehörigen reellen Linie. Wie von C. Runge (111, 112) erkannt und theoretisch begründet wurde, entstehen diese Geister aus der Überlagerung zweier periodischer Teilungsfehler des Gitters. Die Periode der einen Störung ist wie im Falle der Rowlandschen Geister sehr groß im Verhältnis zu der Gitterperiode selbst, die andere Störperiode dagegen ist von der Größenordnung der Gitterkonstante. Als Zusatzbedingung für das Auftreten dieser Geister ergibt sich ferner, daß die große Fehlerperiode nicht durch die kleine teilbar sein darf. Nach eingehenden Untersuchungen von D. T. Wilbor und C. W. Gartlein (113) wird der langperiodische Gitterfehler durch den Antriebsmechanismus der Teilmaschine, und zwar vermutlich durch die Nahtstelle des Treibriemens zwischen Motor und Teilmaschine, bewirkt, während der kurzperiodische Fehler von unregelmäßigen Kerben in der Spitze des Teildiamanten herrührt. Es gelingt so beispielsweise, durch Verwendung von besonders geformten Diamantspitzen Gitter herzustellen, die in theoretisch genau voraussagbarer Weise Lymangeister zeigen, und andererseits ist man durch Anwendung entsprechender Vorsichtsmaßnahmen heute imstande, praktisch fehlerfreie Gitter anzufertigen, die keinerlei Geister zeigen. Bei Gittern, die Lymangeister zeigen, muß man trotz der geringen Intensität der Lymangeister stets eine gewisse Vorsicht anwenden, um jegliche Täuschung auszuschließen. Da nämlich bei der Methode des senkrechten Lichteinfalls die kurzwelligen Spektren in der Gegend von etwa 500 Å wegen der Abnahme des Reflexionsvermögens bereits schwach sind, kann es durchaus vorkommen, daß in jenen kurzwelligen Bereich fallende Lymangeister einer langwelligeren Linie eine vergleichbare Intensität haben. Die Entscheidung, ob es sich in solchem Falle um eine reelle kurzwellige Linie oder um den Lymangeist einer langwelligen Linie handelt, ist jedoch in den meisten Fällen leicht dadurch zu treffen, daß man die Aufnahme unter Vorschaltung eines geeigneten Filters wiederholt, wodurch dann die kurzwellige Strahlung, nicht aber die den eventuellen Lymangeist bewirkende langwellige Strahlung abgeschnitten wird. Ist die den Geist bewirkende Strahlung langwelliger als 1850 Å, so erkennt man den Geist am leichtesten dadurch, daß er auch bei Wiederholung der Aufnahme mit luft-

gefülltem Spektrographen nicht verschwindet. Obwohl weniger für die optische Vakuumspektroskopie als vielmehr für die Untersuchung ultraweicher Röntgenstrahlen, die in diesem Buch nicht behandelt werden, von Interesse, mag noch erwähnt sein, daß nichtperiodische Gitterteilungsfehler nicht zu Geistern, sondern zu anderen Störungen Anlaß geben, beispielsweise treten so bei Plangittern, bei denen infolge eines Fehlers der Gitterteilmaschine die Gitterkonstante stetig vom einen Gitterende an zunimmt, fokale Eigenschaften auf, die bei genauen Wellenlängenmessungen mit dem Plangitterspektrographen gegebenenfalls berücksichtigt werden müssen. Wegen der diesbezüglichen Theorie sei auf die Untersuchung von S. Fagerberg (114) verwiesen.

### c) Der Gitterspektrograph mit streifendem Einfall

**1. Grundsätzliches zur Methode.** Wie schon erwähnt wurde, liegt das Versagen der Methode des senkrechten Einfalls im Gebiet der kürzesten Wellen in dem auch aus der allgemeinen Dispersionstheorie folgenden Umstand begründet, daß das Reflexionsvermögen der festen Stoffe mit abnehmender Wellenlänge immer geringer wird und für Wellenlängen von etwa 100 Å abwärts schließlich keine Substanz mehr existiert, die bei senkrechtem Lichteinfall noch ein merkliches Reflexionsvermögen aufweist. Diese Schwierigkeit wird bei der Methode des streifenden Einfalls vermieden, da das Reflexionsvermögen eines Spiegels mit wachsendem Einfallswinkel zunimmt und bei genügend großen Einfallswinkeln auch im Gebiet der kürzesten Wellenlängen noch eine ausreichende Reflexion statthat. Aus den bekannten Fresnelschen Gleichungen ergibt sich beispielsweise für den Fall der parallel zur Einfallsrichtung schwingenden Komponente die Stärke der bei einem Einfallswinkel $\varphi$ von einem Spiegel mit dem Brechungsexponenten $n$ reflektierten Intensität:

$$r_p = \frac{n^2 \cdot \cos\varphi - \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}}{n^2 \cdot \cos\varphi + \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}} \cdot J\,.$$

Ist insbesondere der Brechungsexponent des Spiegelmaterials kleiner als Eins, was im Gebiet der Röntgenstrahlen und der extrem kurzwelligen optischen Wellen für alle festen Stoffe sicher der Fall ist, so folgt aus der angegebenen Formel, daß bei einem, in einfacher Weise von dem Werte des Brechungsexponenten $n$

abhängenden, genügend großen Einfallswinkel Totalreflexion der gespiegelten kurzwelligen Strahlung eintreten muß. Zwecks Vereinfachung der diesbezüglichen dafür geltenden Formeln erweist es sich oft als zweckmäßig, nicht den Einfallswinkel $\varphi$, sondern den Winkel zwischen der Spiegeloberfläche und dem einfallenden Strahl, d. h. also den Komplementärwinkel von $\varphi$, zu benutzen und entsprechend nicht $\psi$, sondern $90^0 - \psi$. In den nachstehend angegebenen Formeln für den Winkel, bei welchem totale Reflexion statthat, ist so beispielsweise nicht der entsprechende Einfallswinkel $\varphi_0$, sondern der zugehörende Komplementärwinkel $\vartheta_0 = 90^0 - \varphi_0$ verwendet worden.

Aus den angegebenen Fresnelschen Gleichungen folgt für die Größe des Winkels $\Theta_0$, bei welchem für eine Substanz, deren Brechungsexponent $n$ kleiner als Eins ist, Totalreflexion eintritt, der Ausdruck

$$\sin \Theta_0 = \sqrt{2\,\delta} = \sqrt{2\,(n-1)}\,.$$

Es muß jedoch bemerkt werden, daß diese Betrachtungen streng gültig sind nur für den Fall einer vernachlässigbar geringen Absorption, was aber gerade in dem hier im besonderen in Rede stehenden Gebiet des extremen Ultravioletts keineswegs erfüllt ist. Zwecks Berücksichtigung der Absorption des Spiegelmaterials hat man in bekannter Weise in die Fresnelschen Gleichungen einen komplexen Brechungsexponenten einzuführen und erhält dann für das Verhältnis der einfallenden zur reflektierten Strahlung die genauere Formel

$$R = \frac{1 - a \cdot q + \frac{a^2}{2}}{1 + a \cdot q + \frac{a^2}{2}}\,,$$

in welcher zur Abkürzung

$$\frac{a^2}{2} = q^2 - 1 + \sqrt{(q^2-1)^2 + k^2}$$

und $$q = \frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{\varphi}{\sqrt{2\,\delta}}\,; \qquad k = \frac{k}{\delta} = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi \cdot (n-1)}$$

gesetzt ist. Es ergibt sich daraus insbesondere, daß bei stärkerer Absorption kein scharf definierter Grenzwinkel für das Einsetzen der Totalreflexion mehr existiert, sondern daß dann auch im

Bereich des streifenden Einfalls nur ein stetiger Anstieg der Reflexion statthat. In der Abb. 25 ist so nach Messungen von M. A. Valouch (115) die Winkelabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Flintglas für eine stark absorbierbare kurzwellige Strahlung (45 Å, C-$K_\alpha$) dargestellt und zugleich der Verlauf der Reflexionskurve nach der einfachen Formel, ohne Berücksichtigung der Absorption, eingezeichnet. Wie man daraus ersieht, ist wegen der Absorption der Strahlung an der Stelle des Winkels $\varphi_0$, wo an sich die vollständige Reflexion einsetzen müßte, erst ein Reflexionsvermögen von etwa 20%, erreicht. Den genaueren Zusammenhang zwischen der am theoretischen Winkel der Totalreflexion bei einem gegebenen Wert des Absorptionskoeffizienten zu erwartenden Reflexion und der Stärke der Absorption ersieht man aus der Abb. 26, in welcher das Reflexionsvermögen an der Stelle des theoretischen Grenzwinkels als Funktion der die Absorption darstellenden Größe $k$ nach den Untersuchungen von E. Nähring (116) dargestellt ist. Wie man insbesondere daraus erkennt,

Abb. 25. Winkelabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Flintglas für kurzwellige Strahlung (45 Å, C-$K_\alpha$)

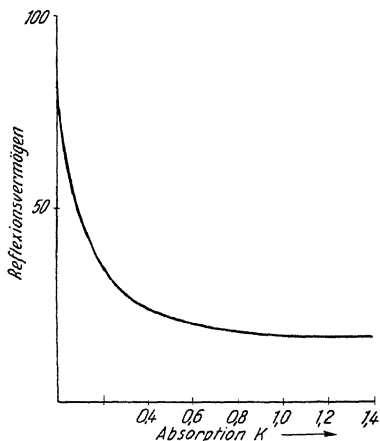



Abb. 26. Abhängigkeit des Reflexionsvermögens an der Stelle des theoretischen Glanzwinkels von dem Absorptionsvermögen der Spiegelsubstanz

sinkt das Reflexionsvermögen, d bei verschwindender Absorption naturgemäß 100% beträgt, schnell auf einen Betrag von etwa 20%, den es dann auch bei weiterer Zunahme der Absorption beibehält. Vernachlässigt man den erwähnten Einfluß der Absorption und stellt man weiterhin den Brechungs-

exponenten durch die ebenfalls nur näherungsweise, bei Vernachlässigung der Eigenfrequenzen, gültige bekannte Drude-Lorentzsche Formel

$$n - 1 = \delta = \frac{e^2}{2\pi \cdot m \cdot c^2} \cdot \frac{s}{A} \cdot \sum \frac{Z \cdot \lambda_j^2 \cdot \lambda^2}{\lambda_j^2 - \lambda^2}$$

dar, so ergibt sich der für die vorliegenden vakuumspektroskopischen Zwecke mit ausreichender Genauigkeit gültige Ausdruck für den Grenzwinkel beginnender Totalreflexion:

$$\sin \Theta = \sqrt{2\left(\frac{e^2}{2\pi \cdot c^2 \cdot m} \cdot N \cdot \lambda^2 - 1\right)}.$$

Man ersieht daraus insbesondere, daß der für die Methode des streifenden Einfalls kritische Einfallswinkel $\Theta$ etwa proportional der Wellenlänge wächst, d. h. also, man muß um so kleinere Einfallswinkel $\Theta$ verwenden, je kürzere Wellenlängen man noch erhalten will. Diese theoretischen Folgerungen stehen in guter qualitativer Übereinstimmung mit eingehenden diesbezüglichen experimentellen Feststellungen von B. Edlén (117), der bei Verwendung eines Gitters, das bei senkrechtem Einfall unterhalb 320 Å keine merkliche Reflexion mehr ergab, für verschiedene streifende Einfallswinkel die nachstehenden kürzesten Wellenlängen erhielt:

Tabelle V

| Glanzwinkel | Kürzeste erhaltene Wellenlänge |
|---|---|
| 90° | 320 Å |
| 30° | 160 Å |
| 10° | 75 Å |
| 5,4° | 53 Å |

Die schematische Anordnung eines Gitterspektrographen mit streifendem Einfall erkennt man aus der Abb. 27, in der $S$ der Eintrittsspalt, $G$ das Gitter und $S'$ das direkt reflektierte Bild des Spaltes ist. $\varrho$ ist wiederum der Radius des Rowlandschen Kreises, auf dem naturgemäß auch im Falle des streifenden Einfalls Spalt, Gitter und Kassette angeordnet sein müssen. Zur Ableitung der für das Gitter mit streifendem Einfall maßgeblichen Beziehungen geht man am besten von der schon anläßlich der

Besprechung der Eigenschaften des Gitters mit senkrechtem Einfall angegebenen allgemeinen Gittergleichung

$$n \cdot \lambda = d \cdot (\sin \varphi - \sin \psi)$$

aus, in der $d$ die Gitterkonstante, $\varphi$ den Einfallswinkel ($= 90^0$ — Glanzwinkel), $\psi$ den Reflexionswinkel bedeutet. Es ist weiter $\varphi = \psi + \alpha$ sowie $x = 2\alpha \cdot \varrho = \alpha \cdot r$, wobei $\alpha$ der Beugungswinkel, $x$ der Linearabstand der betrachteten Spektrallinie von dem direkt reflektierten Bild des Spaltes, $\varrho = \frac{r}{2}$ der Radius des Rowlandkreises, $r$ der Krümmungsradius des Konkavgitters ist.

Abb. 27. Schematische Anordnung eines Spektrographen mit streifendem Einfall

Die Gittergleichung für streifenden Einfall lautet dann

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \varphi - d \cdot \sin \left(\varphi - \frac{x}{r}\right)$$

und die Dispersion des Gitters mit streifendem Einfall ergibt sich somit zu

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d}{n \cdot r} \cdot \cos \left(\varphi - \frac{x}{r}\right).$$

Bei genügend kleinem Glanzwinkel kann man, indem man dann den Sinus durch den Bogen ersetzt, an Stelle dieses Ausdruckes die einfachere Form

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d}{n \cdot r} \cdot \left[90^0 - \left(\varphi - \frac{x}{r}\right)\right]$$

gebrauchen. Aus den vorstehenden Formeln ergibt sich unmittelbar, daß bei streifendem Einfall die Dispersion gegenüber der Methode des senkrechten Einfalls um ein Vielfaches vergrößert ist und außerdem auch, daß die Dispersion jetzt in erheblichem Maße von der Wellenlänge abhängig ist. In der Abb. 28 ist der nach den angegebenen Formeln für ein Plangitter von 600 Strichen/mm berechnete Zusammenhang zwischen Beugungswinkel und Wellenlänge für zwei verschiedene Glanzwinkel, 30′ und $1^0$, graphisch dargestellt. Aus dieser Darstellung sowie auch aus den angegebenen Dispersionsformeln erkennt man, daß die Dispersion des Gitters mit streifendem Einfall am größten ist im Gebiet

der sogenannten „negativen“ Ordnungen, d. h. derjenigen Gitterordnungen, die in dem Bereich zwischen dem Gitter und dem direkten Bild des Spaltes liegen. Eingehendere Betrachtungen, auf die im nachstehenden kurz noch zurückzukommen ist, ergeben jedoch, daß der durch Benutzung der negativen Ordnungen erzielbare Gewinn an Dispersion durch eine entsprechende Verringerung des Auflösungsvermögens wieder aufgehoben wird, so daß das Arbeiten im Bereich der negativen Ordnungen praktisch keinerlei Vorteile bringt. Das Auflösungsvermögen eines Gitters ist nach **Rayleigh** (118) durch den bekannten, allgemein gültigen Ausdruck

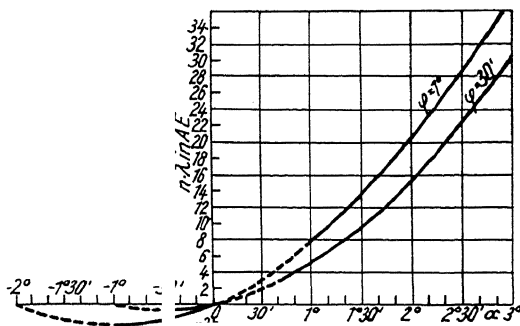
$$\frac{\lambda}{d\lambda} = n \cdot m$$

gegeben, in dem $n$ die Ordnung des betrachteten Spektrums und $m$ die Anzahl der auf der wirksamen Gitterfläche vorhandenen Gitterstriche bedeutet. Führt man statt der Strichzahl des Gitters die wirksame Breite $B$ des Gitters ein, so erhält man nach leichter Umformung für das Auflösungsvermögen eines Gitters

Abb. 28. I spektrographen bei verschiedenen Glanzwinkeln (30′ und 1°)

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{B}{\lambda} \cdot (\sin\varphi + \sin\psi)\ .$$

Man erkennt daraus bereits, daß bei streifendem Einfall das Auflösungsvermögen größer sein muß als bei senkrechtem Einfall. Die ausführliche diesbezügliche Theorie, die neuerdings von J. E. **Mack**, J. R. **Stehn** und B. **Edlén** (119), sowie auch von I. S. **Bowen** (120) gegeben worden ist, führt zu dem Ergebnis, daß man im Falle des streifenden Einfalls bei einer bestimmten optimalen Breite des verwendeten Konkavgitters die günstigsten Verhältnisse hinsichtlich Auflösungsvermögen und auch Intensität

erhält. Diese optimale Gitterbreite $B_{\text{opt.}}$ ergibt sich nach den genannten Autoren zu

$$B_{\text{opt.}} = 2{,}36 \cdot \left[\frac{4\,\lambda \cdot r^3}{\pi} \cdot \frac{\cos\varphi \cdot \cos\psi}{(1 - \cos\varphi \cdot \cos\psi) \cdot (\cos\varphi + \cos\psi)}\right]^{1/4},$$

hängt also außer vom Einfallswinkel und vom Krümmungsradius des benutzten Gitters auch noch von der Wellenlänge ab. Als Beispiel seien nach diesbezüglichen Angaben von B. Edlén (117) für ein 1-m-Gitter von 600 Strichen/mm bei Einfallswinkeln von 80° und 88° die Werte der optimalen Gitterbreite für verschiedene Wellenlängen zusammengestellt:

Tabelle VI

| Wellenlänge (Å) | Optimale Gitterbreite (in cm) | |
|---|---|---|
| | $\varphi = 80^0$ | $\varphi = 88^0$ |
| 10 | 0,77 | 0,53 |
| 100 | 1,40 | 1,03 |
| 1000 | 2,65 | 1,88 |

Zur Erzielung einer maximalen Auflösung muß ferner auch der Spalt des Spektrographen eine bestimmte, optimale Breite haben, und zwar ergibt sich nach B. Edlén (117) für die günstigste Spaltweite der Ausdruck

$$s_{\text{opt.}} = \lambda \cdot \frac{r}{B_{\text{opt.}}},$$

worin $r$ der Krümmungsradius des Gitters und $B_{\text{opt.}}$ die eben besprochene optimale Gitterbreite ist. Der Eintrittsspalt muß also um so enger sein, bei je kürzeren Wellenlängen man beobachten will. Beispielsweise ergeben sich so für das in der obenstehenden Tabelle VI zugrunde gelegte Gitter bei einem Einfallswinkel von 80° für die Wellenlängen von 10 Å, 100 Å und 1000 Å optimale Spaltbreiten von 0,13 $\mu$, 0,7 $\mu$ und 3,8 $\mu$. Praktisch ergibt sich so eine Begrenzung des Auflösungsvermögens bei kürzeren Wellen, da aus technischen Gründen Spalte von weniger als etwa 1 $\mu$ Breite nicht verwendet werden können. Aus diesen Ausführungen erhellt somit die Wichtigkeit, bei Gitterspektrographen mit streifendem Einfall möglichst enge Spalte zu verwenden. Zur Frage, inwieweit auch die genaue Innehaltung der optimalen Gitterbreite von Wichtigkeit ist, sei noch folgendes bemerkt. Die genaue, oben

nur kurz erwähnte Theorie ergibt zwar, daß die Abnahme des Auflösungsvermögens bei Verwendung einer wesentlich über dem optimalen Wert liegenden Gitterbreite nicht erheblich ist, so daß aus diesem Grunde allein eine so weitgehende Abblendung des Gitters kaum notwendig wäre. Dagegen zeigt sich bei Benutzung eines nicht bis auf den erwähnten Betrag der optimalen Breite abgeblendeten Gitters eine andere Erscheinung, die das Arbeiten mit nicht genügend abgeblendeten Gittern nach der Methode des streifenden Einfalls praktisch unmöglich macht. Es treten nämlich dann zu beiden Seiten der intensiveren Linien bandartige Schatten, die zudem in vielen Fällen ausgeprägte Linienstruktur haben, auf, wie aus den in Abb. 29 wiedergegebenen Aufnahmen ersichtlich ist, die B. Edlén (117) bei Verwendung der verschiedenen, unten in der Abbildung angegebenen Gitterbreiten erhielt. Diese Störungen, die man auch als „Geister bei streifender Inzidenz“ bezeichnet, sind dadurch bedingt, daß bei nicht genügend abgeblendetem Gitter die äußeren Partien der Gitteroberfläche bereits merklich außerhalb des Rowlandkreises liegen. Die eingehende Theorie der Erscheinung findet man in der bereits erwähnten Arbeit von Mack, Stehn und Edlén (119), wo u. a. auch gezeigt wird, daß diese „Geister“ mit abnehmender Wellenlänge sowie bei Verringerung des Glanzwinkels

Abb. 29. „Geister bei streifender Inzidenz“ in Abhängigkeit von der wirksamen Gitterbreite (Gitterbreite: 10, 20, 40 und 76 mm)

zunehmen und nur durch Abblenden des Gitters auf den erwähnten Betrag der optimalen Breite beseitigt werden können. Diese Abblendung des Gitters muß dabei selbstverständlich symmetrisch vorgenommen werden. Unsymmetrisch abgeblendete oder nicht gleichmäßig beleuchtete Gitter zeigen die in der Abb. 30 wiedergegebenen unsymmetrisch zur reellen Linie angeordneten Geistererscheinungen. Obwohl es nach dem Gesagten selbstverständlich erscheint, sei nochmals betont, daß durch die angegebene Maßnahme des Abblendens nur die hier behandelten „Geister streifender Inzidenz", nicht aber die durch eventuelle periodische Teilungsfehler des Gitters bedingten, in dem vorhergehenden Kapitel besprochenen normalen Geister beseitigt werden. Eine weitere, für das Gitter mit streifendem Einfall typische, bei den meisten spektroskopischen Verwendungszwecken allerdings wenig störende Erscheinung muß noch kurz erwähnt werden. Es ist dies der schon in einem früheren Kapitel kurz genannte Astigmatismus der Konkavgitter, der bei streifendem Einfall ganz besonders groß ist. Bekanntlich ist ja beim Konkavgitter im Gegensatz zum Prismenapparat die Abbildung nie völlig anastigmatisch, es wird vielmehr jeder Punkt des Spaltes bei der Abbildung zu einer senkrechten Geraden von der Länge $a$ auseinandergezogen, für die sich nach E. Ekefers (102) der Ausdruck

Abb. 30. Einfluß unsymmetrischer Gitterabblendung

$$a = l \cdot (\operatorname{tg} \varphi \cdot \sin \varphi \cdot \cos \psi + \sin^2 \psi)$$

ergibt, in dem $l$ die Länge der Gitterstriche, $\varphi$ der Einfallswinkel und $\psi$ der Beugungswinkel ist. Um die größtmögliche Intensität zu erhalten und die volle Gitterhöhe auszunutzen, muß der Spalt demnach eine derartige Länge haben, daß die Bilder seiner beiden Endpunkte nicht mehr ineinandergreifen, d. h. die Mindestlänge $p_{\text{min.}}$ des Spaltes muß sein:

$$p_{\text{min.}} = l\,(\text{tg}\,\varphi \cdot \sin\varphi + \text{tg}\,\psi \cdot \sin\psi) \cdot \cos\varphi\,.$$

Aus dem bisher Gesagten erhellt, daß die Justierung eines Spektrographen mit streifendem Einfall wesentlich schwieriger auszuführen ist und viel sorgfältiger vorgenommen werden muß als bei einem Apparat mit senkrechtem Einfall. Sehr eingehende Prüf- und Justiermethoden sind in den erwähnten Arbeiten von Mack, Stehn und Edlén (119), sowie von I. S. Bowen (120), ferner auch von G. Rathenau und P. E. Perlkamp (121) angegeben worden. Die beiden letztgenannten Autoren geben so beispielsweise ein mit sichtbarem Licht ausführbares systematisches Justierverfahren an, bei welchem von den 18 für Spalt, Gitter und Plattenhalter verfügbaren Freiheitsgraden 9 derselben justiert werden müssen. Im folgenden sei jedoch auf diese ausführlicheren Verfahren nicht näher eingegangen, sondern es sei nur kurz beschrieben, wie man etwa praktisch die Justierung vornehmen kann. Durch genaues Ausmessen der Entfernungen bringt man zunächst Spalt, Gitter und Plattenhalter möglichst genau auf den Rowlandkreis und stellt dann weiter das Gitter in die genaue Senkrechtlage, indem man das Bild einer etwa 1 m von dem Gitter entfernten Glühlampe (Taschenlampe) durch Neigen des Gitters auf die gleiche Höhe wie die Glühlampe selbst einstellt. Senkrechtstellung der Gitterstriche erreicht man in entsprechender Weise durch Drehen des Gitters in seiner Ebene, bis das von der Glühlampe entworfene sichtbare Spektrum in der durch die Glühlampe und ihr direktes Bild gegebenen Richtung liegt. Nachdem ferner der Spalt genau vertikal eingestellt worden ist, hat man durch Verschieben des Gitters die Lage des direkten Bildes so einzustellen, daß der Abstand vom direkten Bild zum Gitter möglichst genau gleich dem Abstand vom Gitter zum Spalt wird. Die anschließende genaue Scharfeinstellung des direkten Bildes wird am besten photographisch mit sichtbarem Licht ausgeführt, wobei man nach V. v. Keussler (122), der in dieser

Arbeit u. a. zahlreiche praktisch wichtige diesbezügliche Hinweise gibt, zweckmäßig ein Blaufilter vor die den Spalt beleuchtende Lampe setzt. Die anschließende Einstellung der Neigung des Plattenhalters wird durch Probeaufnahmen im Vakuum erzielt. Wird später einmal, beispielsweise durch Änderungen am Spalt oder am Gitter, eine Neujustierung notwendig, so kann dieselbe dann, sofern nicht auch die Neigung des Kassettenhalters verstellt war, mit sichtbarem Licht, ohne Vakuumaufnahmen, bewerkstelligt werden. Wichtig für Erzielung guter Aufnahmen ist vor allem auch, daß die dem Rowlandkreis entsprechende Plattenkrümmung genau innegehalten wird. Manche Autoren, z. B. E. Ekefors (102), sowie auch B. Edlén (117), verwenden aus diesem Grunde besonders sorgfältig eben geschliffene Schumannplatten. Höchste Präzision ist vor allem notwendig, wenn verhältnismäßig weit von bereits bekannten, als Standardlinien benutzbaren entfernte neue Linien genau ausgemessen werden sollen. Die Wellenlängenauswertung der Spektrogramme geschieht dabei unter Zugrundelegung der oben angegebenen Gitterformel

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \varphi - d \cdot \sin \left( \varphi - \frac{x}{r} \right),$$

deren Konstanten man durch Einsetzen der Daten einiger bereits bekannter Standardlinien ermittelt. Die Gitterkonstante $d$ kann stets mit genügender Genauigkeit direkt gemessen werden, ebenso kann der Linearabstand $x$ der betrachteten Spektrallinie von dem direkten Bilde mit dem Komparator leicht auf 0,001 mm genau gemessen werden. Dagegen können der Einfallswinkel $\varphi$ sowie der Krümmungsradius $r$ des Gitters direkt nur angenähert gemessen werden. Man geht daher so vor, daß man zunächst unter Zugrundelegung der nur genäherten Werte von $r$ und $\varphi$ für einige genau bekannte Standardlinien die sich aus den gemessenen Werten von $x$ ergebenden Wellenlängen berechnet und dann rückwärts aus den dabei zutage tretenden Abweichungen die an den Werten von $r$ und $\varphi$ anzubringenden Korrektionen bestimmt. Bei Benutzung einer genügenden Anzahl von Standardlinien kann man so erreichen, daß der Fehler der so bestimmten Dispersionskurve an keiner Stelle des gesamten Vakuumspektrums größer als etwa 0,2 Å wird. Zweckmäßig ist es dabei,

nach einem Vorschlag von B. Edlén (117) für jeden Millimeter der Platte aus der nach dem eben angegebenen Verfahren erhaltenen Gitterformel die zugehörende Wellenlänge auf 0,001 Å genau zu berechnen und sich bei der Auswertung unbekannter Linien dieser in einer Tabelle zusammengestellten Daten zu bedienen. Bei sehr genauen Messungen schließlich muß man, um vor allem die durch zufällige Unregelmäßigkeiten in der Plattendicke bedingten Schwankungen zu eliminieren, für jede Platte noch eine besondere Korrektionskurve aufnehmen, die man durch Eintragen möglichst vieler genau bekannter Standardlinien in ein Diagramm erhält.

Abb. 31. Schematische Zeichnung eines Vakuumgitterspektrographen in Paschenscher Gitteraufstellung

**2. Verschiedene Ausführungsformen der Vakuumgitterspektrographen mit streifendem Einfall.** Nachdem 1925, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, H. A. Compton und R. L. Doan (21) erstmalig einen Plangitterspektrographen mit streifendem Einfall zur Untersuchung von gewöhnlichen Röntgenstrahlen verwendet hatten, wurden zwei Jahre später von T. H. Osgood (123) sowie auch von J. B. Hoag (124) die ersten mit Konkavgittern ausgerüsteten Vakuumspektrographen für streifenden Einfall gebaut und zur Untersuchung der ultraweichen Röntgenspektren und der kurzwelligen optischen Spektren benutzt. Der von Hoag gebaute Spektrograph, der mit einem Einfallswinkel von 80° arbeitete, wies bereits die hauptsächlichen technischen Merkmale der heute meistens benutzten Formen des Spektrographen mit streifendem Einfall auf, doch war es vor allem M. Siegbahn (22), der durch seine seit etwa 1928 einsetzenden Arbeiten die Konstruktion des Vakuumspektrographen mit streifendem Einfall schuf, die im wesentlichen für alle späteren derartigen Apparate vorbildlich blieb. Einen interessanten Vakuumspektrographen, der allerdings mit einem Einfallswinkel von nur 45° arbeitete und der somit dem Fall der bekannten Paschenschen Gitteraufstellung entspricht, beschrieben etwa zur selben Zeit

K. T. Compton und J. C. Boyce (125). Eine schematische Zeichnung des Spektrographen, der hier nur kurz erwähnt sei, ist in der Abb. 31 gegeben. Wegen näherer Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Über die Siegbahnschen Vakuumspektrographen mit streifendem Einfall, deren technische Einzelheiten im nachstehenden behandelt werden sollen, findet man alles Nähere auch in einer ausführlichen Arbeit von B. Edlén und A. Ericson (126). Mit Hilfe dieses Spektrographen konnten die

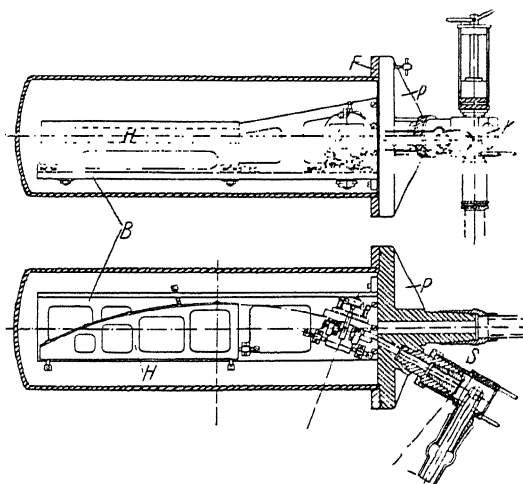



Abb. 32. Konstruktionsskizze des Siegbahnschen Spektrographen mit streifendem Einfall

beiden erwähnten Autoren, wie auch bereits in dem ersten Kapitel dieses Buches ausgeführt wurde, 1929 erstmalig optische Spektren bis in das Gebiet der ultraweichen Röntgenspektren herunter verfolgen (23). Es wurde dazu ein Metallgitter von 101 cm Krümmungsradius benutzt, das bei einem Glanzwinkel von 10° (gleich einem Einfallswinkel von 80°) Spektren bis 40 Å herunter aufzunehmen gestattete. Eine Konstruktionsskizze des Apparates, aus der alles Nähere ersichtlich ist, ist in der Abb. 32 wiedergegeben. Man erkennt insbesondere den Einstrittsspalt bei *S*, ferner das in einem Halter nach allen Seiten verschiebbare und drehbare Gitter *G*, sowie den auf dem horizontalen Träger *H* montierten Plattenhalter, der im vorliegenden Fall eine Länge

von 25 cm aufwies. Sämtliche Teile des Spektrographen sind aus Messing hergestellt. Um eine besonders gute Stabilität der gesamten Anordnung zu gewährleisten, sind sämtliche Teile des Apparates, Spalt, Gitterhalter, Plattenhalter, Lichtquelle sowie Vakuumzuleitungen, starr mit dem Grundbrett verbunden. Die Lichtquelle sitzt in der bekannten, bereits beim Sawyerschen Spektrographen beschriebenen Weise mittels eines Metallschliffes direkt am Spalt. Ein eiserner Vakuummantel, der über die gesamte Anordnung geschoben wird und der im vorstehenden Fall eine Länge von 40 cm bei einem Innendurchmesser von 16 cm hat, ist in ähnlicher Weise wie bei dem in einem vorhergehenden Abschnitt erwähnten, nach dem Littrowschen Prinzip arbeitenden Flußspatspektrographen mittels kleiner Metallräder in zwei feststehenden Metallschienen gelagert, so daß er leicht und ohne daß die Justierung des Apparates gefährdet wird, entfernt werden kann. Die Dispersion des Apparates entnimmt man für die verschiedenen Wellenlängen aus dem in Abb. 33 angegebenen Dispersionsverlauf. Zum Vergleich ist darüber die Dispersion desselben Apparates bei senkrechtem Lichteinfall dargestellt, so daß die große Überlegenheit der Methode des streifenden Einfalls hinsichtlich der mit einfachen Mitteln erzielbaren Dispersion unmittelbar ersichtlich wird. Zur schnellen Orientierung sei noch angegeben, daß bei Zugrundelegung der Daten des eben beschriebenen Spektrographen (Krümmungsradius des Gitters $r = 101$ cm, Einfallswinkel $80^0$) bei Verwendung eines Gitters von 571 Strichen/mm die Dispersion bei 100 Å 2,5 Å/mm und bei 1000 Å 6,5 Å/mm in der ersten Ordnung beträgt, während bei Verwendung eines Gitters der doppelten Strichzahl (1183/mm) bei 100 Å eine Dispersion von 1,58 Å/mm und bei 1000 Å eine solche von 4,08 Å/mm verfügbar ist. Eine ebenfalls sehr ausführliche Beschreibung eines im wesentlichen gleichartigen Siegbahnschen Vakuumspektrographen mit streifendem Einfall gibt auch E. Ekefors (102). Ein in der technischen Ausführung von der Siegbahnschen Konstruktion abweichender Vakuum-

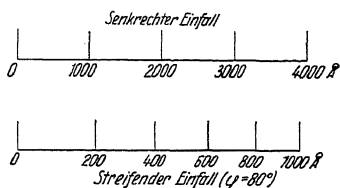



Abb. 33. Dispersion eines Gitterspektrographen bei senkrechtem und bei streifendem Einfall

spektrograph für streifenden Lichteinfall, der mit einem Gitter von ebenfalls 101 cm Krümmungsradius ausgerüstet ist, wurde von V. v. Keussler (122) beschrieben. Die nähere Einrichtung dieses Apparates ist aus der in Abb. 34 gegebenen Photographie ersichtlich. Als Vakuumgefäß dient eine gläserne Luftpumpen-

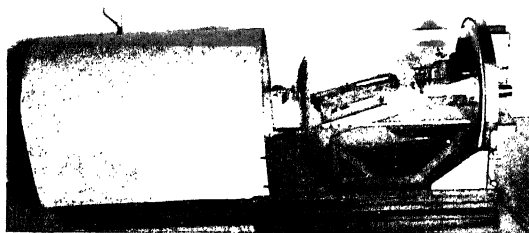



Abb. 34. Gesamtansicht des Keusslerschen Spektrographen für streifenden Einfall

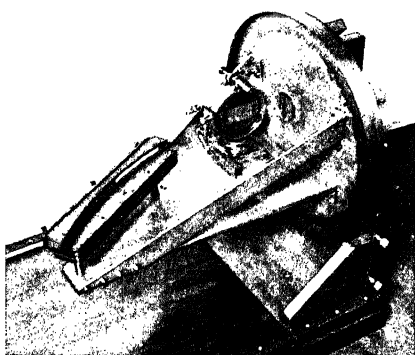



Abb. 35. Gitter und Plattenhalter des Keusslerschen Spektrographen

glocke, die auf einen auf eine dicke Sperrholzplatte aufgeschraubten senkrechten Messingteller aufgesetzt wird, an welchem sich der aus der Abbildung erkennbare, die optische Einrichtung tragende horizontale Messingarm befindet. Zur Abhaltung äußeren Lichtes wird über die Glasglocke, die einen Innendurchmesser von 35 cm aufweist, eine äußere Schutzhaube aus Blech geschoben. Wie bereits betont wurde, ist für das gute Funktionieren des Spektrographen mit streifendem Einfall die genaue Innehaltung der dem Rowlandkreis entsprechenden Plattenkrümmung von besonderer Wichtigkeit, so daß demgemäß auf die sorgfältige Konstruktion des Plattenhalters geachtet werden muß. Als Beispiel einer derartigen Plattenhalterkonstruktion sei die in Abb. 35 wiedergegebene Kassette des eben erwähnten Keusslerschen

Apparates betrachtet. Aus einer 15 mm dicken Messingplatte ist ein der Plattenlänge entsprechendes Kreisbogenstück vom Radius des Rowlandkreises herausgedreht, auf welchem die Platte in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise unter Zwischenlegung einer einige Millimeter dicken Gummischicht mittels einer entsprechenden kreisbogenförmigen Messingschiene, die mit einigen Metallschrauben aufgeschraubt wird, befestigt wird. Bei anderen Konstruktionen wieder, wie beispielsweise den von Ericson und Edlén (126) sowie von Ekefors (102), wird die Platte auf die hintere, konvexe Seite des Plattenhalters aufgelegt, der dann, falls man nicht nur den oberen, über den Plattenhalter hinwegstehenden Teil der Platte benutzen will, naturgemäß mit einem der Länge des aufzunehmenden Spektrums entsprechenden Schlitz versehen sein muß. Einen Vakuumgitterspektrographen, bei welchem schnell und ohne langwierige Neujustierungen der Einfallswinkel variiert werden kann, hat B. Edlén (117) beschrieben. Die schematische Anordnung des Apparates ersieht man aus der Abb. 36. Die Änderung des Einfallswinkels geschieht dabei durch Auswechseln des den Eintrittsspalt tragenden Rohransatzes, wie es aus der Abbildung unmittelbar ersichtlich ist. Trotz der oben angegebenen sehr erheblichen Dispersion, die sich bei streifendem Einfall bereits mit Hilfe eines 1-m-Gitters erzielen läßt, reicht auch diese Dispersion bei gewissen vakuumspektroskopischen Fragestellungen, wie beispielsweise bei Untersuchungen über die Struktur von Banden oder engen Multipletts, noch nicht aus, so daß die Verwendung größerer Spektrographen mit streifendem Einfall notwendig wird. Einen solchen mit einem 3-m-Gitter ausgerüsteten Spektrographen, der bei einem Einfallswinkel von 83° arbeitet, haben beispielsweise H. P. Knauss und St. S. Ballard (127) beschrieben. Das 180 Liter betragende Volumen dieses Spektrographen kann mittels

Abb. 36. Edlénsche Spektrographenkonstruktion zur schnellen Veränderung des Einfallswinkels

zweier parallel liegender moderner Öldiffusionspumpen innerhalb einer Stunde auf ein Endvakuum von $10^{-5}$ mm gebracht werden. Noch wesentlich größer ist der kürzlich von P. G. Kruger (128) gebaute Vakuumspektrograph. Dieser Spektrograph, dessen grundsätzliche Anordnung naturgemäß völlig den oben beschriebenen kleineren Ausführungen gleicht, ist mit einem 6,5-m-Gitter ausgerüstet und arbeitet bei einem Einfallswinkel von 79°. Das Vakuumgehäuse besteht aus einem den Hauptteil bildenden Metallrohr von 2,50 m Länge und 40 cm Innendurchmesser, in welchem der Plattenhalter angeordnet ist, ferner aus einem an diesem Hauptteil sitzenden Metallkasten, in dem das Gitter aufgestellt ist, und schließlich aus einem daran anschließenden kürzeren Rohransatz, in welchem der Eintrittsspalt enthalten ist. Das Gesamtvolumen beträgt 365 Liter. Zum Vergleich sei erwähnt, daß der im vorhergehenden Kapitel beschriebene Harrisonsche 6-m-Spektrograph mit senkrechtem Lichteinfall ein Gesamtvolumen von etwa 850 Litern hatte. Aus dieser Gegenüberstellung geht unmittelbar der sich aus der gedrängten Anordnung von Spalt, Gitter und Platte ergebende vakuumtechnische Vorteil des Spektrographen mit streifendem Einfall hervor. Zur Illustrierung der mannigfachen technischen Schwierigkeiten, die das Arbeiten mit derartig großen Apparaten erschweren, mögen noch die folgenden kurzen Angaben dienen. Das erwähnte 2,5 m lange Hauptrohr, das ein Volumen von 314 Litern hat, wird durch zwei große parallel liegende Diffusionspumpen evakuiert. Um die Platte in den Halter einlegen zu können, wird das mittels kleiner Räder in Schienen laufende Hauptrohr von dem mit dem Gitterkasten verbundenen Plattenhalter fortgeschoben. Die beiden erwähnten Diffusionspumpen sind ebenfalls auf dem fahrbaren Vakuummantel angebracht, so daß sie bei der Verschiebung desselben mitbewegt werden. Um die Übertragung der vom Stoßen der Pumpen herrührenden Erschütterungen auf den Spektrographen zu vermeiden, sind die Diffusionspumpen auf Gummibällen gefedert aufgestellt. Die Vakuumverbindung der Pumpen mit dem Spektrographengefäß geschieht mittels elastischer weiter Tombakschläuche. Der Plattenhalter kann mittels einer Feinbewegung sowohl in Richtung des Rowlandkreises als auch in Richtung von dessen Radius verschoben werden. Eine von außen zu betätigende verschiebbare

Blende vor dem Plattenhalter gestattet, bis zu zehn Aufnahmen untereinander herzustellen, ohne das Spektrographenvakuum zu zerstören. Der Spektrographenspalt ist in ähnlicher Weise, wie dies beim Sawyerspektrographen beschrieben war, mittels eines großen Metallhahnes vom eigentlichen Spektrographengefäß absperrbar, so daß man ihn bequem reinigen und nachstellen kann, ohne in den ganzen Apparat Luft einzulassen. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit dieses Spektrographen mögen noch nachstehende Angaben über die Dispersion dienen. Dieselbe beträgt bei einem Einfallswinkel von 79° in der ersten Gitterordnung 0,332 Å/mm bei 100 Å und 0,516 Å/mm bei 500 Å bzw. bei einem Einfallswinkel von 87° 0,214 Å/mm bei 100 Å und 0,453 Å/mm bei 500 Å.

**3. Plangittervakuumspektrographen mit streifendem Einfall.** Obwohl der Verwendung des Konkavgitters mit streifendem Einfall nach Seite der kurzen Wellen grundsätzlich keine Grenze gesetzt ist, verwendet man doch im Gebiet der allerkürzesten Wellenlängen, vor allem bei der Untersuchung ultraweicher Röntgenstrahlen, an Stelle des Konkavgitters des öfteren das vor allem auch im Hinblick auf die Justierung sehr viel einfacher zu handhabende Plangitter. Obwohl die Untersuchung der ultraweichen Röntgenstrahlen in diesem Buch nicht behandelt werden soll, mögen doch abschließend noch einige kurze Angaben über die Konstruktion derartiger Plangitterspektrographen gegeben sein. Das Anwendungsgebiet dieser Methode liegt, obwohl damit naturgemäß auch längere Wellen erhalten werden können, vor allem in dem Wellenlängengebiet zwischen 10 und etwa 50 Å. Da bei dem Plangitter keine Fokussierung der Strahlung statthat, muß zur Erzielung von scharfen Linien das einfallende Strahlenbündel durch enge Spalte begrenzt werden. Drei verschiedene Arten der Anordnung dieser Abblendungsspalte lassen sich unterscheiden, nämlich: 1. es werden zwei hintereinander angeordnete Spalte zwischen Gitter und Lichtquelle benutzt; 2. man verwendet nur einen Eintrittsspalt und bringt gegenüber dem Gitter in geringem Abstand von demselben eine Schneide an; 3. man verwendet einen Eintrittsspalt und grenzt die Gitteroberfläche entsprechend ab. Die ersterwähnte Methode wurde beispielsweise von J. Thibaud (129), die zweite von E. Bäcklin (130), die letzterwähnte von M. Siegbahn und T. Magnusson (99)

bei der Untersuchung ultraweicher Röntgenspektren angewandt. Eine schematische Zeichnung des Siegbahnschen Plangittervakuumspektrographen ist in Abb. 37, eine Photographie des Apparates in Abb. 38 gegeben. Im Gegensatz zum Konkavgitter, wo die auf der Platte erhaltenen Spektrallinien direkte Bilder des Eintrittsspaltes sind, sind beim Plangitter die Linien einfach durch den Querschnitt der ausgeblendeten Strahlung gegeben. Infolge des Fortfalls der Abbildungsbedingungen ist es bei der Plangittermethode nicht notwendig, die Platte fast streifend zur vom Gitter kommenden gebeugten Strahlung einzustellen. Die Senkrechtstellung der Platte hat vor allem bei Anwendung sehr kleiner Glanzwinkel, wie man sie bei Untersuchung sehr kurzwelliger Strahlung benötigt, den Vorteil, daß man auf einer Aufnahme einen größeren Wellenlängenbereich erhält. Man erkennt in der Abb. 37 deutlich die nach dem Gesagten ohne weiteres verständliche Anordnung von Spalt, Gitter und Platte. Die vor der Platte befindliche schwenkbare Blende dient zur wahlweisen Abdeckung der einen Plattenseite gegen Streustrahlung, wenn doppelseitige Aufnahmen gemacht werden sollen. Zugleich kann durch diese Vorrichtung auch das direkte Bild des Strahls abgedeckt werden, das wegen seiner großen Intensität leicht eine zu starke Schwärzung und Verschleierung der benachbarten Stellen der Platte verursacht. Ebenfalls zur Fernhaltung von gestreutem Licht, nicht etwa aber zur Begrenzung der Linienbreite, dient auch die aus der Abbildung erkennbare, vor dem Gitter befindliche, keilförmige Blende. Die Linienbegrenzung wird vielmehr, wie schon oben gesagt wurde, bei dieser Methode durch die Verwendung entsprechend schmaler Gitter erzielt, die bei den hier in Frage kommenden Einfallswinkeln von etwa 0,5 bis 1° zu diesem Zwecke eine wirksame Breite von nicht mehr als etwa 1—2 mm haben dürfen. Hierin liegt der schon anläßlich der Besprechung der verschiedenen für vakuumspektroskopische Zwecke benutzten Gitter erwähnte Umstand begründet, daß auf

Abb. 37. Schematische Zeichnung des Siegbahnschen Plangitterspektrographen für ultraweiche Röntgenstrahlen

den in Uppsala gebauten neuen Teilmaschinen bisher nur derart kleine Gitter hergestellt worden sind. Da bei der Plangittermethode außer der genauen Einstellung des Gitters weitere Justierungen nicht vorgenommen werden müssen, ist es beispielsweise leicht möglich, das verwendete Gitter gegen eins mit anderer Gitterkonstante auszuwechseln oder den Einfallswinkel zu variieren. Zur leichten und genauen Einstellung des Gitters in der richtigen Lage und unter dem gewünschten Einfallswinkel

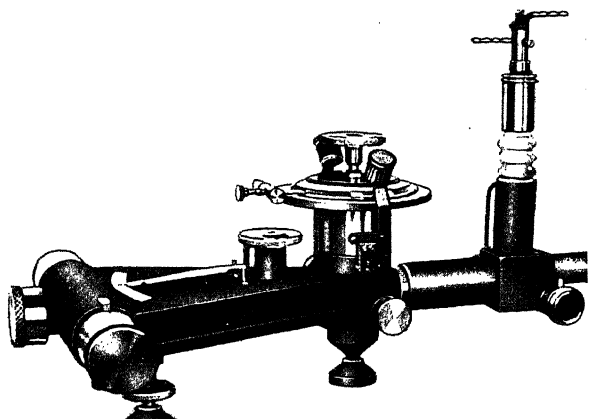



Abb. 38. Gesamtansicht des Siegbahnschen Plangitterspektrographen

dienen die aus Abb. 38 erkennbaren, an dem Spektrographen angebrachten, genauen Teilkreise mit Mikroskopablesungen. Das Gitter ist fertig justiert, wenn die Gitterebene parallel und in der Drehachse des Gitters liegt und wenn außerdem die Gitterstriche parallel zu dieser Drehachse verlaufen. Eine gewisse Bedeutung hat die Methode des Plangitters mit streifendem Einfall neuerdings für die absolute Messung von ultraweichen und auch von kurzwelligen Röntgenstrahlen erlangt. Im Gegensatz zum Konkavgitter werden ja beim Plangitter zur Ermittlung der Wellenlänge lediglich die Gitterkonstante, der Einfalls- und der Beugungswinkel benötigt, welche drei Größen sämtlich mit der größten Genauigkeit bestimmt werden können. Diese erstmalig bereits von A. H. Compton und R. L. Doan (21) 1925 bei ihrem berühmten Experiment für kurzwellige Röntgenstrahlen ent-

wickelte Methode ist in den letzten Jahren zu großer Vollkommenheit durchgebildet worden und liefert jetzt Resultate, die hinsichtlich der Genauigkeit den mit Kristallspektrographen ausgeführten Wellenlängenbestimmungen durchaus vergleichbar geworden sind. S. Fagerberg, der in diesem Zusammenhang auch die schon erwähnte Untersuchung der fokalen Eigenschaften fehlerhafter ebener Strichgitter ausgeführt hatte (114), führte unter Berücksichtigung aller dieser möglichen Fehlerquellen eine Absolutmessung von Röntgenwellenlängen durch und benutzte diese Ergebnisse zu einer Neubestimmung der elektrischen Elementarladung (131). Die Frage, inwieweit die mit optischen Strichgittern erhaltenen Röntgenwellenlängen mit den nach der Kristallmethode sich ergebenden Werten übereinstimmen, wurde von R. B. Witmer und J. M. Cork (132) einer systematischen Untersuchung unterzogen. Aus der mit einem ebenen Gitter von 3,20 mm$^2$ geteilter Gitterfläche und 600 Strichen/mm ausgeführten Ausmessung der $L$-Reihe der Elemente V ($Z = 23$) bis Zn ($Z = 30$) und der $K$-Reihe der Elemente C ($Z = 6$) bis Si ($Z = 14$) ergab sich, daß die mit dem Strichgitter erhaltenen Wellenlängenwerte durchweg etwas größer sind als die aus Kristallbeugungsmessungen ermittelten. Der Grund für diese Diskrepanz soll nach den genannten Autoren an systematischen Fehlern der Kristallmethode liegen. Dieselbe Frage wurde von A. E. Ruark (133) neuerdings von einer anderen Seite her wieder aufgegriffen, indem dieser Autor aus der Energie der von ultraweichen Röntgenstrahlen aus dünnen Metallfolien ausgelösten Photoelektronen unter Berücksichtigung der Elektronenniveaus der Folienmetalle die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung bestimmte und diese Werte mit den direkten Messungen nach der Kristallmethode und nach der Strichgittermethode verglich. Es scheinen danach die Werte der Kristallmethode eine bessere Übereinstimmung mit den erwähnten photoelektrischen Daten zu zeigen als die Gittermessungen. E. Bäcklin (134) konnte neuerdings die Methode der absoluten Wellenlängenbestimmung von Röntgenstrahlen mittels optischer Gitter, deren Konstanten bekannt sind, zu sehr großer Genauigkeit steigern, so daß auf diese Weise eine Präzisionsbestimmung des elektrischen Elementarquantums möglich wurde. Es ergab sich so für die $K_\alpha$-Linie des Aluminiums der absolute Wert von $8{,}3395 \pm 0{,}0012$ Å,

woraus für das Elementarquantum statt des bisherigen Millikanschen Wertes von $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ der neue Wert von $e = 4{,}805 \cdot 10^{-10}$ folgt. Ähnliche Messungen führte auch M. Söderman (135) im Gebiet der ultraweichen Röntgenstrahlen aus, der jedoch die Wellenlängen nicht direkt durch Bestimmung der Gitterkonstante und des Einfallswinkels ermittelte, sondern die Röntgenlinien an bereits genau bekannte optische Standardlinien anschloß. Aus diesen Messungen ergab sich, wie nur beiläufig erwähnt sei, in vorzüglicher Bestätigung der vorerwähnten Bäcklinschen Präzisionsbestimmung für das elektrische Elementarquantum ein Wert von $e = 4{,}806 \cdot 10^{-10}$.

**4. Methoden zur spektroskopischen Untersuchung kurzwelliger Strahlungen ohne vakuumspektroskopische Hilfsmittel.** In den vorhergehenden Abschnitten sind die verschiedenen optischen Apparate der Vakuumspektroskopie behandelt worden. Es bleiben jetzt noch kurz einige Verfahren zu erörtern, die unter Umständen die spektroskopische Untersuchung kurzwelliger Strahlungen ermöglichen, ohne daß man dazu einen Vakuumspektrographen benötigt. Es liegt diesen Methoden die Tatsache zugrunde, daß eine Reihe von Gasen für kurzwellige Strahlungen bedeutend durchlässiger ist als gewöhnliche sauerstoffhaltige Luft. Füllt man mit derartigen Gasen, es kommen vor allem Stickstoff, Wasserstoff und daneben noch eventuell die Edelgase in Frage, das Gefäß des Spektrographen, so kann man noch im langwelligen Schumanngebiet spektroskopieren. Im allgemeinen sind jedoch die technischen Vorkehrungen für das Arbeiten mit einem derartigen ,,Gasspektrographen“ nicht so viel einfacher, daß man heute in den meisten Fällen statt dessen einen richtigen evakuierbaren Apparat benutzen wird. Eine Anwendung dürfte vielmehr nur noch in Sonderfällen in Frage kommen, beispielsweise, wenn man mit einem großen Gitter von mehreren Metern Brennweite, das in einer festen Aufstellung montiert ist, gelegentlich einmal auch noch den langwelligeren Teil des Schumanngebietes aufnehmen will. Der Bau derartig großer Vakuumspektrographen ist, wie gezeigt worden ist, stets eine umständliche und technisch nicht einfache Angelegenheit, und man wird in dem angegebenen Fall zweckmäßiger nur ein leichtes provisorisches Gehäuse, das man beispielsweise mit Stickstoff füllt, über einen einfachen Gitterspektrographen setzen. An die Wände eines der-

artigen Gehäuses werden keinerlei erhebliche mechanische Anforderungen gestellt, da das in das Innere gefüllte Gas unter Atmosphärendruck steht bzw. sogar unter einem geringen Überdruck. Es kommt daher auch keineswegs auf höchste Gasdichtigkeit des Gehäuses an. Unter Umständen, falls der dabei naturgemäß eintretende erhebliche Gasverlust nicht stört, können bei Anwendung eines geringen Überdrucks sogar erhebliche Öffnungen und Löcher in einer derartigen, schnell improvisierten Hülle in Kauf genommen werden. Auf die verschiedenen derartigen, in der Literatur gelegentlich beschriebenen Anordnungen näher einzugehen, scheint jedoch kaum notwendig. Als Beispiel einer derartigen einfachen Anordnung sei nur der Apparat von E. W. H. Selwyn (136) erwähnt, mit welchem bei Stickstofffüllung des Spektrographen und Verdrängung der zwischen dem Spalt und dem als Lichtquelle dienenden Bogen befindlichen Luft durch strömenden Stickstoff Metallspektren bis 1600 Å herab erhalten werden konnten. Über die Durchlässigkeit der in Frage kommenden Gase im Schumanngebiet sei noch folgendes gesagt. Stickstoff ist in größeren Schichtdicken bei Atmosphärendruck bis etwa 1600 Å herab noch weitgehend durchlässig. Eine schwache Absorption, die nach den Feststellungen von Th. Lyman (137) bei 1800 Å einsetzt und gegen kürzere Wellen stärker wird, ist zwischen 1800 und 1600 Å noch in den meisten Fällen vernachlässigbar. Nach S. W. Leifson (138) weist Stickstoff bei einer Schichtdicke von 5 mm und Atmosphärendruck zwischen 1370 und 1520 Å eine starke Bandenabsorption auf, deren Maximum bei 1440 Å liegt. Nach Untersuchungen von J. J. Hopfield (139), der mit großen Schichtdicken und entsprechend geringen Drucken arbeitete, soll eine Stickstoffmenge, die auf Atmosphärendruck umgerechnet einer Schichtdicke von 4,5 cm entsprechen würde, erst unterhalb von 990 Å starke Absorption zeigen. Bezüglich der von Leifson (138) zwischen 1370 und 1520 Å gefundenen diskreten Absorptionsbanden des Stickstoffs sei u. a. auch auf die neuere eingehende Untersuchung derselben von H. Sponer (140) verwiesen. Die erhebliche Lichtdurchlässigkeit des Wasserstoffs im Vakuumultraviolett wurde, wie schon erwähnt, bereits von V. Schumann (55) festgestellt und benutzt. Nach den Feststellungen von Th. Lyman (141) hängt jedoch das Absorptionsvermögen des Wasserstoffs im Schumanngebiet erheb-

lich von geringen Spuren gasförmiger Verunreinigungen ab. Wegen neuerer genauer Angaben sei beispielsweise auf die diesbezüglichen Untersuchungen von G. H. Dieke und J. J. Hopfield (142) verwiesen, wonach Wasserstoff von 1115 Å an abwärts eine Serie von Absorptionsbanden zeigt und von 850 Å ab kontinuierlich absorbiert. Ein hohes Durchlässigkeitsvermögen weisen ferner im extremen Ultraviolett die Edelgase auf. Helium ist so beispielsweise nach Untersuchungen von Th. Lyman (1), S. 97ff., bei Atmosphärendruck in Schichten von mehreren Zentimetern im ganzen Schumanngebiet völlig durchlässig. Nach den schon in der Einleitung erwähnten sehr eingehenden Lymanschen Untersuchungen (31) stellt Helium für die extrem kurzwelligen Strahlungen den durchsichtigsten überhaupt bekannten Stoff dar. Eine starke Heliumabsorption setzt erst unterhalb von 504 Å ein. Entsprechend zeigen die anderen Edelgase nach den Untersuchungen von H. B. Dorgelo und J. H. Abbink (143, 144) unterhalb der folgenden Wellenlängen starke Absorption: Neon bei 575 Å, Argon bei 786 Å, Krypton bei 888 Å, Xenon bei 1029 Å.

Eine sehr originelle, allerdings nur für ein beschränktes Spektralgebiet und auch nur bei orientierenden Messungen anwendbare neuartige Methode, die beispielsweise zur Untersuchung der Absorption von Lithiumfluorid und Flußspat im Gebiet zwischen 1100 und 1300 Å benutzt werden kann, wurde vor kurzem von Th. Lyman (145) angegeben. Das bemerkenswerteste an dieser Methode ist, daß dabei weder Spektrographen noch überhaupt evakuierte Gefäße oder ähnliches gebraucht werden. Dem Verfahren liegt eine erstmalig von J. J. Hopfield (146) entdeckte selektive Durchlässigkeit der atmosphärischen Luft zugrunde. Nach den Feststellungen dieses Autors nämlich, sowie auch nach neueren diesbezüglichen Untersuchungen von R. Ladenburg, C. V. van Voorhis und J. C. Boyce (147) besitzt Luft von Atmosphärendruck bis zu einer Schichtdicke von etwa 4 cm zwischen 1100 und 1300 Å eine sehr erhebliche Durchlässigkeit. Zum einfachen Nachweis dieser von der Luft durchgelassenen Wellenlängen benutzt Lyman bei seiner in Rede stehenden Methode einen Thermolumineszenzschirm, auf dem nach erfolgter kurzwelliger Bestrahlung die dadurch erzeugte Thermolumineszenzfähigkeit durch Erhitzen des Schirmes sichtbar gemacht wird. Den Thermolumineszenzschirm stellt man nach

alten diesbezüglichen Vorschriften von M. W. Hoffmann (148) her, indem man einen mit etwa 3% Mangansulfat versetzten, in Wasser angerührten Brei von Kalziumsulfat auf ein Kupferblech streicht und nach dem Trocknen wenige Minuten lang auf Rotglut erhitzt. Als Lichtquelle verwendet man zweckmäßig einen zwischen zwei V-förmig angeordneten, etwa 5 mm voneinander entfernten Stabelektroden übergehenden kondensierten Funken (etwa 9000 Volt Gleichstrom mit 0,002 $\mu$F Parallelkapazität), unter dem in etwa 2—3 cm Abstand der erwähnte Lumineszenzschirm angebracht wird. Legt man auf den Schirm die auf Durchlässigkeit zu prüfende Substanz und bestrahlt man etwa 10—15 Sekunden lang, so sieht man bei anschließendem Erhitzen des Schirmes auf etwa 180 °C in einem dunklen Zimmer denselben je nach der Undurchlässigkeit der aufgelegten Substanz stärker oder schwächer aufleuchten. Bedeckt man beispielsweise ein Drittel der Schirmoberfläche mit einer Platte aus Lithiumfluorid, ein weiteres Drittel mit einer Flußspatplatte, während der übrige Teil frei bleibt, so leuchtet der Schirm bei der nachfolgenden Erwärmung sehr stark an der unbedeckt gewesenen Stelle, mäßig stark an der Stelle, wo das Lithiumfluorid lag, und nur sehr schwach an der bei der Bestrahlung mit Flußspat abgedeckten Stelle. Diese Methode ist daher insbesondere sehr geeignet zur schnellen und einfachen Prüfung einer größeren Anzahl von verschiedenartigen Lithiumfluoridstücken oder auch Flußspatstücken auf ihre Eignung für die Verwendung im kurzwelligen Schumanngebiet. Es sei noch beiläufig erwähnt, daß nach den Untersuchungen von Th. Lyman (145) zur Erzeugung der beschriebenen Thermolumineszenz das erregende Licht kurzwelliger als 1300 Å sein muß, während eine kurzwellige Grenze wenigstens bis zur der untersuchten Wellenlänge von 140 Å herab nicht existiert. Zur Frage, ob die atmosphärische Luft eventuell im kurzwelligeren Gebiet noch weitere selektive Durchlässigkeitsbereiche aufweisen könnte (149), sei noch erwähnt, daß durch die sehr ausführlichen verschiedenen Untersuchungen in den letzten Jahren diese Möglichkeit mindestens bis zu einer Wellenlänge von 300 Å herunter ausgeschlossen worden ist.

Im Zusammenhang mit den in diesem Abschnitt diskutierten vereinfachten Untersuchungsmethoden, die bei der Untersuchung gewisser Sonderfragen neben den exakten vakuumspektro-

skopischen Verfahren zur Verfügung stehen, müssen auch die verschiedenen mit Filtern arbeitenden photoelektrischen, thermoelektrischen und photographischen Verfahren zur Bestimmung der Reflexion und der Absorption fester Körper im Schumanngebiet erwähnt werden. Man arbeitet dabei zwar im Vakuum, benötigt jedoch keinerlei spektroskopische Apparate. So hat z. B. A. H. Pfund (106) mit Hilfe einer Thermosäule in dem unzerlegten Licht einer Wasserstoffentladung Messungen des Reflexionsvermögens verschiedener fester Stoffe für kurzwellige Strahlung in der Weise durchgeführt, daß in den Strahlengang der von den entsprechenden Substanzen reflektierten Strahlung eine dünne Glasplatte gebracht werden konnte, durch die das Licht der Lymanserie vollkommen absorbiert wurde, während die sichtbare Strahlung ungehindert hindurchtrat. Aus zwei derartigen Differenzmessungen ergibt sich dann sofort das Reflexionsvermögen der untersuchten Spiegel für die zwischen 900 und 1200 Å liegenden Linien der Lymanserie. Eine im Prinzip durchaus ähnliche, aber photoelektrische Anordnung benutzte C. Kenty (150). Dieser Autor benutzte die unzerlegte kurzwellige Strahlung der positiven Säule von verschiedenen Gasentladungen, wobei die langwellige Strahlung oberhalb von 1500 Å wieder durch ein Filter von der kurzwelligen Strahlung getrennt werden konnte. Aus derartigen Differenzmessungen ergaben sich u. a. Daten für die photoelektrische Empfindlichkeit verschiedener als Photokathoden verwendeter Stoffe (Ni, W, Mg, sowie Wolframoxyd) (151). Bezüglich der Verwendung von photoelektrischen Meßmethoden im Gebiet des Vakuumultravioletts muß jedoch betont werden, daß über die photoelektrischen Erscheinungen im extrem kurzwelligen Spektralgebiet bisher noch kaum sichere Angaben vorliegen. Es ist so beispielsweise eine noch heute ungeklärte Frage, ob eventuell auch die Metalle, die im Sichtbaren und im langwelligen Ultraviolett nur den normalen äußeren Photoeffekt zeigen, bei entsprechend kürzeren Wellen ein ähnliches selektives Maximum besitzen, wie man es für gewisse Metalle als selektiven Photoeffekt im Sichtbaren kennt. Bei der auch theoretisch nicht geklärten Lage erübrigt es sich, an dieser Stelle näher darauf einzugehen. Photoelektrische Meßanordnungen für das Schumanngebiet, die als Monochromatoren Vakuumgitterspektrographen benutzen und die zur Messung

des Spektralverlaufs von Absorptions- und Reflexionskurven benutzt werden können, wurden beispielsweise von E. G. Schneider (44), sowie von W. M. Powell jr. (48, 152) angegeben. Zur Energiemessung dienten dabei gasgefüllte Platinphotozellen, die durch ein Fluoritfenster von der Vakuumapparatur getrennt waren. Bei derartigen Anordnungen kann eine Meßgenauigkeit von 1,5% erreicht werden. Auch mit besonderen Photokathoden versehene Geiger-Müllersche Zählrohre sind gelegentlich im Vakuumgebiet, vor allem zum Nachweis sehr schwacher Strahlungen, benutzt worden. Die Eigenschaften derartiger Zähler im langwelligen Grenzgebiet des Schumannultravioletts wurden von K. H. Kreuchen (153, 154) besonders untersucht. Wie sich aus dieser Untersuchung ergibt, ist ein gewisser Einfluß der Vorbehandlung der Photokathode auf die kurzwellige Empfindlichkeit derselben vorhanden. Derselbe wurde insbesondere von G. L. Locher (155) bis zu einer Wellenlänge von 900 Å herab weiter untersucht, wobei sich ergab, daß die verschiedenen Metalle wie Cu, Sn, Cd, Zn, Messing, Ag, Mg, Hg in der Größenordnung gleiche Empfindlichkeiten ergaben. Die besten Resultate ergaben sich für Wellenlängen von etwa 1000 Å bei Benutzung einer auf einer Selenunterlage niedergeschlagenen Jodschicht. Eine Sensibilisierung dieser Jodschichten mit Anilinfarbstoffen soll dabei zwar die Austrittsarbeit heraufsetzen, trotzdem aber die Gesamtausbeute im Vakuumgebiet noch weiter steigern. Abschließend sei noch eine neuartige, von W. Kudrjawzewa (156) angegebene Verwendung des Quantenzählrohres an Stelle eines Spektralapparates zur gleichzeitigen Intensitäts- und Wellenlängenmessung im Gebiet des kurzwelligen Ultravioletts erwähnt. Zu diesem Zweck wird zwischen die Kathodenfläche und den Anodendraht des Zählrohres eine gitterartige Hilfselektrode eingefügt, an die ein Gegenpotential angelegt werden kann. Es zeigt sich, daß die Anzahl der Zählerstöße stark absinkt, wenn an der Hilfselektrode gerade ein Gegenpotential von der Größe der Höchstenergie der von der einfallenden Strahlung ausgelösten Photoelektronen liegt, so daß daraus die Wellenlänge dieser Strahlung ohne Verwendung eines Spektrographen erhalten werden kann. Mit Hilfe dieses Effektes, dessen Ursachen im übrigen bisher noch nicht geklärt sind, konnten beispielsweise selektive Fluoreszenz- und Phosphoreszenzstrahlungen verschiedener fester

Stoffe im Schumanngebiet mit Erfolg untersucht werden. Außer den hier behandelten verschiedenen Methoden und Meßverfahren sind, namentlich in früheren Jahren anläßlich der ersten Erforschung des Gebietes der ultraweichen Röntgenstrahlen, als für jenes Grenzgebiet exakte vakuumspektroskopische Methoden noch nicht zur Verfügung standen, eine Reihe von weiteren indirekten Verfahren benutzt worden, die aus dem erwähnten Grunde jedoch heute nur noch geringes Interesse für die vakuumspektroskopische Forschung besitzen. Es handelt sich dabei vor allem um die schon in der Einleitung genannten Methoden der Bestimmung kritischer Potentiale aus Elektronenstoßversuchen, sowie um photoelektrische Methoden, bei welchen man aus dem bekannten photoelektrischen Grundgesetz

$$h\nu = e \cdot V$$

auf die Wellenlänge der erregenden Strahlung schließt. Einen kurzen Überblick über die verschiedenen derartigen Verfahren gibt M. Siegbahn in seinem schon erwähnten Buche (22). Auf diese Darstellung sei, auch bezüglich der diesbezüglichen Originalliteratur, hier verwiesen, zumal auch jene Untersuchungsmethoden mit den direkten vakuumspektroskopischen Methoden so wenig Berührungspunkte haben, daß eine nähere Erörterung den Rahmen dieser Darstellung weit überschreiten würde. Eine eingehende Behandlung der für die Vakuumspektroskopie wichtigen Ergebnisse der Elektronenstoßmethoden findet man im übrigen auch in der schon erwähnten Monographie von J. Franck und P. Jordan, „Anregung von Quantensprüngen durch Stöße“ (16).

## II. Vakuumspektroskopische Lichtquellen

**1. Der Hochvakuumfunke (hot spark).** Als Lichtquellen für die Zwecke der Vakuumspektroskopie können grundsätzlich fast sämtliche auch sonst in der modernen Spektroskopie benutzten Formen der elektrischen Entladung Verwendung finden. Trotzdem wird man jedoch finden, daß in der weitaus größten Zahl der vakuumspektroskopischen Arbeiten einige wenige, immer wiederkehrende Arten von Lichtquellen benutzt werden. Es liegt dies daran, daß diese Lichtquellen den in manchem von den gewöhnlichen Versuchs- und Anregungsbedingungen abweichenden

vakuumspektroskopischen Verhältnissen besonders angepaßt sind. Es sind dies vor allem der Hochvakuumfunke, die Hohlkathodenentladung, die elektrodenlose Ringentladung, sowie auch gewisse Formen der positiven Säule. Diese im engeren Sinne vakuumspektroskopischen Lichtquellen sollen im nachstehenden eingehender behandelt werden, dagegen erübrigt es sich, auf alle weiteren, nur gelegentlich einmal auch für vakuumspektroskopische Zwecke benutzten Lichtquellen ebenfalls einzugehen, zumal dieselben in den allermeisten Fällen ohne wesentliche Änderungen und in fast derselben technischen Ausführung, wie man sie auch für die Spektroskopie im Sichtbaren benutzt, auch am Vakuumspektrographen betrieben werden können.

Die Methode des Hochvakuumfunkens, wegen der hohen in derartigen Funken auftretenden Temperaturen auch oft als hot spark bezeichnet, geht, wie schon in der Einleitung bemerkt, auf eine alte Beobachtung von R. W. Wood (15) zurück und wurde für die Zwecke der Vakuumspektroskopie erstmalig von R. A. Millikan, I. S. Bowen und R. A. Sawyer (13, 14) anläßlich ihrer berühmten, schon eingangs erwähnten Untersuchungen über die kurzwelligen Spektren der hochionisierten Atome benutzt. Diese Methode ist auch heute noch das beste und in vieler Hinsicht auch bequemste Mittel zur lichtstarken Anregung sehr kurzwelliger Atomspektren, vor allem der höheren und höchsten Ionisationszustände derselben, und wird daher bei derartigen Untersuchungen auch jetzt noch meistens benutzt. Im wesentlichen beruht diese Methode darauf, daß man an zwei im Hochvakuum in geringem Abstande voneinander befindliche Metallelektroden eine genügend hohe Spannung legt, die eine zur Erzielung einer sogenannten „kalten Feldelektronenemission“ ausreichende Feldstärke an der kathodischen Elektrode ergibt. Auf das Wesen dieser Entladungsform braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, es sei nur erwähnt, daß die experimentellen Feldstärken, bei denen ein derartiger Durchbruch des Hochvakuums einsetzt, etwa eine Größenordnung unter den theoretisch zu fordernden liegen und etwa $10^5$ bis $10^6$ Volt/cm betragen. Dies hat seinen Grund einmal darin, daß die Oberfläche der Kathode nicht ideal eben ist, sondern zahlreiche mikroskopische und submikroskopische Spitzen aufweist, an denen die wirksame Feldstärke naturgemäß wesentlich vergrößert ist, und daß ferner

gewöhnliche Metallelektroden stets stark mit Gas beladen sind, was im Sinne einer Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit und damit der Durchbruchfeldstärke wirkt. Nach theoretischen und experimentellen Untersuchungen von W. Schottky (157) ergibt sich für die Charakteristik einer solchen Elektronenentladung unter der Wirkung hoher Felder die Beziehung

$$\log i \sim \sqrt{F},$$

wobei $i$ den Entladungsstrom und $F$ die zwischen den Elektroden wirksame elektrische Feldstärke bedeutet. Neuere quantenmechanische Betrachtungen von R. H. Fowler und L. Nordheim (158) führten zu dem innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen kaum abweichenden Ausdruck

$$\log\left(\frac{i}{F^2}\right) \sim \frac{1}{F},$$

der durch neuere, sehr sorgfältige experimentelle Untersuchungen von Millikan und seinen Mitarbeitern (159, 160), sowie von T. E. Stern, B. S. Gossling und R. H. Fowler (161) gestützt wird. Aus den beiden praktisch gleichwertigen Ausdrücken ersieht man, daß beim Hochvakuumfunken ähnlich wie beim gewöhnlichen Funken der Stromübergang erst bei Überschreiten einer kritischen Spannung (genauer einer kritischen Feldstärke) einsetzt und bei weiterer geringfügiger Spannungssteigerung dann schnell sehr hohe Werte erreicht. Bei der großen dabei wirksam werdenden Entladungsenergie verdampft eine zur Erzeugung lichtstarker Spektren ausreichende Menge des Elektrodenmaterials, auch wenn die Elektroden aus einem sehr hoch schmelzenden Metall, wie beispielsweise Wolfram oder Tantal, bestehen. Um die Energie der Funkenentladung möglichst zu steigern und vor allem auch lichtstarke Anregung der höheren und höchsten Ionisationsgrade zu erhalten, schaltet man der Funkenstrecke zweckmäßig einen großen Kondensator parallel. Eingehend wurde die Frage der Lichtanregung im Hochvakuumfunken von der theoretischen Seite her kürzlich von H. A. Robinson (162) untersucht, der nach kritischer Diskussion des umfangreichen modernen Versuchsmaterials zu der Feststellung kommt, daß bei der Anregung im Hochvakuumfunken eine reine Wärmeionisierung vorliegt, und der daher versuchsweise die bekannte

Russell-Sahasche Theorie der Sternspektren auf den Hochvakuumfunken anwendet. Aus der direkten oszillographischen Untersuchung ergibt sich, daß (bei einer Funkenspannung von 40 kV) der einzelne Vakuumfunke aus etwa 20 Wellenzügen besteht, deren Amplitude infolge der Dämpfung der Schwingungen allmählich abnimmt, bis am Ende des Wellenzuges infolge Unterschreitens der kritischen Spannung der Funke plötzlich erlischt. Die Dauer der einzelnen Schwingung ist dabei von der Größenordnung von etwa $10^{-6}$ sec, die Stromstärke und damit die Funkentemperatur kann also während einer Dauer von etwa $10^{-7}$ sec als konstant angesehen werden. Aus der erwähnten theoretischen Diskussion dieser Daten ergibt sich nach Robinson (l. c.) bei Annahme einer geringen Dämpfung des Funkens (geringe Selbstinduktion), daß der Druck im Funken zwischen $10^{-3}$ und $10^{7}$ Atm. während jeder Schwingungsperiode schwankt und dementsprechend Temperaturen zwischen $5 \cdot 10^{5}$ und $1{,}5 \cdot 10^{4}$ Grad abs. wirksam sind. In der Abb. 39 sind als Beispiel die Ionisationspotentiale der hochionisierten Atome aus der Reihe der Na I-artigen Spektren dargestellt als Funktion der sich nach der Robinsonschen Theorie ergebenden Funkentemperatur. Die eingetragenen Meßpunkte beziehen sich auf diesbezügliche experimentelle Feststellungen von B. Edlén (25), dem es gelang, bei Anwendung sehr großer Parallelkapazitäten und bei weitgehendster Verringerung der Selbstinduktion (sehr kurze Leitungen zur Funkenstrecke) die Spektren höchstionisierter Atome bis zum Cu XIX herauf im Vakuumfunken zu erhalten. In der Abb. 39 ist auch die Stelle gekennzeichnet, an welcher unter den vorliegenden Versuchsbedingungen der Funke abriß. Man erkennt

Abb. 39. Zusammenhang zwischen Ionisationsstufe und Funkentemperatur im Hochvakuumfunken

daraus insbesondere, daß Spektren unter einem Anregungspotential von 20 Volt in diesem Fall nicht erscheinen können. Die genaue Diskussion der Robinsonschen Theorie ergibt, daß bei jeder Funkenschwingung von gegebener Amplitude und Frequenz überhaupt nur zwei benachbarte Ionisationsstufen in nennenswerter Intensität angeregt werden, da die Anregungswahrscheinlichkeit im Funken nur in der Nähe der erwähnten jeweiligen optimalen Anregungsbedingungen einen merklichen Betrag erreicht. Daß praktisch trotzdem im Vakuumfunken stets eine größere Zahl von Ionisationsstufen gleichzeitg erhalten wird, liegt dann daran, daß bei der photographischen Aufnahme des Vakuumfunkenspektrums ein integriertes Bild über die verschiedenen, infolge der Dämpfung abklingenden Schwingungen des Funkens beobachtet wird. Die praktische Ausführung einer als vakuumspektroskopische Lichtquelle dienenden Vakuumfunkenstrecke ersieht man aus der Abb. 40, in der eine derartige in dem Siegbahnschen Institut entwickelte Anordnung in der Konstruktionsskizze wiedergegeben ist. Alle technischen Einzelheiten sind aus der Abbildung unmittelbar ersichtlich. Wegen der großen, im Hochvakuumfunken zur Anwendung kommenden Entladungsenergie tritt im Betrieb eine starke Erwärmung der Funkenelektroden und auch der ganzen Funkenkammer auf, die besonders wegen der dadurch bewirkten Gasabgabe des Elektrodenmaterials sehr störend wirkt. Eine Wasserkühlung der Funkenkammer und unter Umständen auch eine Kühlvorrichtung in den Elektroden, wie sie beispielsweise P. G. Kruger und W. E. Shoupp (163) angeben, ist naturgemäß stets zweckmäßig, kann jedoch allein eine

Abb. 40. Konstruktionsskizze einer Siegbahnschen Vakuumfunkenkammer

zu starke Erwärmung der Elektroden auch nicht verhindern. Es ist vielmehr zu diesem Zweck stets notwendig, durch geeignete elektrische Schaltmaßnahmen, beispielsweise durch einen mechanischen Unterbrecher oder durch eine Vorschaltfunkenstrecke, die Funkenfolge so zu regulieren, daß die Erwärmung der Elektroden nicht zu stark wird und daß die Vakuumpumpen imstande sind, die bei jedem Funkenübergang abgegebenen Gase in der Zwischenperiode abzusaugen. Oft ist es aus diesem Grunde sogar notwendig, jeweils nach einer gewissen Anzahl von Funkenübergängen eine längere Betriebspause einzulegen, bis der Apparat wieder genügend abgekühlt ist. Der Druck in der Funkenkammer soll naturgemäß während des Betriebes möglichst niedrig sein, am besten immer unter $10^{-4}$ mm Hg. Die Verwendung einer besonderen, direkt auf die Funkenkammer wirkenden starken Pumpe ist daher unbedingt erforderlich. Bei höherem Druck in der Funkenkammer treten vor allem auch Störungen durch Glimmentladungen auf, die man nur durch Verkleinerung des Elektrodenabstandes bis auf einige zehntel Millimeter verhindern kann. Nach I. S. Bowen (32) kann man unter Umständen bei einem Gasdruck von $10^{-3}$ mm noch gute Resultate mit dem Vakuumfunken erhalten, wenn man eine große Luftfunkenstrecke vorschaltet. Von großer Wichtigkeit bei der Benutzung des Vakuumfunkens an einem Vakuumspektrographen ist ferner, daß der Abstand zwischen der Funkenstrecke und dem Spektrographenspalt nicht zu gering ist, da sonst der Spalt leicht durch kleine, bei der Entladung von den Elektroden abstäubende Metallpartikel verschlossen wird. Trotz der mit dieser Maßnahme verbundenen Einbuße an Lichtintensität ist doch ein Spaltabstand von 2 bis 3 cm immer ratsam. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt bei den im allgemeinen gewählten elektrischen Bedingungen etwa 1—2 mm. Handelt es sich bei dem zu untersuchenden Stoff um ein normales, hochschmelzendes Metall, dann stellt man die etwa 6—10 mm dicken Elektrodenstäbe am besten ganz aus diesem Metall her. Stehen nicht genügende Mengen des Materials zur Verfügung, so kann man die Elektroden auch in Form von kurzen Kappen auf entsprechende Kupferstäbe aufsetzen bzw. aufschrauben. Die Untersuchung leichtflüchtiger Metalle geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man die Elektrodenstäbe aus einem geeigneten schwerflüchtigen Stoff herstellt und die betreffende

Substanz in einer Ausbohrung derselben unterbringt. Geeignete derartige Trägerstoffe, die vor allem auch selbst nur ein verhältnismäßig linienarmes und zudem gut bekanntes kurzwelliges Spektrum besitzen, sind beispielsweise Al, Ni, Si oder auch Achesongraphit. Welcher dieser Stoffe im jeweils vorliegenden Fall das zu untersuchende Spektrum am wenigsten stört, muß naturgemäß durch den Versuch entschieden werden. Viele Stoffe, leichtflüchtige Metalle wie vor allem auch die nichtmetallischen Elemente, werden zweckmäßig in Form von Verbindungen in den Funken eingebracht. Pulver kann man beispielsweise in Röhrchen aus Nickelblech oder engmaschigem Nickeldrahtnetz pressen. Kleine Kristallstücke werden am besten mit geschmolzenem Borax in eine Bohrung der aus einem der genannten Trägermetalle bestehenden Elektrode eingegossen. Wegen näherer diesbezüglicher Angaben, insbesondere auch wegen einzelner Sonderfälle, sei auf die in dem späteren Kapitel über die einzelnen kurzwelligen Atomspektren genannte Originalliteratur verwiesen, insbesondere auf die verschiedenen Arbeiten aus dem Siegbahnschen Institut (Edlén, Ekefors, Söderqvist u. a.). Infolge des Funkenüberganges hat auch bei schwerflüchtigen Metallen eine merkliche Abnutzung der Elektroden statt, so daß man die Elektroden während der Aufnahmen unter Umständen mehrmals nachstellen muß und die Stäbe nach Beendigung einer jeden Aufnahme am besten durch neue ersetzt. Beispielsweise war, um einen konkreten Fall anzuführen, nach B. Edlén und J. Söderqvist (164) für eine aus zwei Aluminiumstäben von 6 mm Durchmesser und 1 mm gegenseitigem Abstand bestehende Funkenstrecke, die mit kondensiertem Gleichstrom (70 kV, 0,25 $\mu$F Parallelkapazität) bei einer Funkenfolge von 1 Funken/sec betrieben wurde, die Elektrodenabnutzung so stark, daß dieselben nach einer halben Stunde ausgewechselt werden mußten. Für die elektrische Schaltung des Vakuumfunkens ergeben sich mehrere Möglichkeiten, die im wesentlichen nur in technischen Einzelheiten voneinander abweichen. Wichtig und typisch für die Vakuumfunkenmethode ist stets die Parallelschaltung eines genügend großen Kondensators zur Funkenstrecke, da nur so die zur Anregung der höheren Ionisationsstufen erforderliche große Entladungsenergie erzielbar ist. Viele Autoren, vor allem in früherer Zeit, benutzten zur Erzeugung des Funkens hoch-

gespannten Wechselstrom. Eine geeignete diesbezügliche Schaltung ist in der Abb. 41 dargestellt. *M* und *L* sind in dieser Abbildung Hilfsfunkenstrecken, *V* ist die eigentliche Vakuumfunkenstrecke. Die variierbare Vorschaltfunkenstrecke *L* wird zweckmäßig in ein licht- und schalldichtes Gehäuse eingeschlossen. Die Funkenstrecke *M* dient lediglich zur Spannungsmessung und ist dementsprechend durch einen Wasserwiderstand gedämpft. Als Transformator benutzt man am besten einen leistungsfähigen technischen Hochspannungstransformator mit geschlossenem Eisenkern, da man dann ohne Gefahr einer Transformatorüberlastung hohe Funkenspannungen bei gleichzeitig großen Parallelkapazitäten verwenden kann. Bei Spannungen von 50—70 kV kommen Parallelkapazitäten zwischen 0,03 und etwa 0,3 $\mu$F in Frage. Je nach der verwendeten Parallelkapazität und Funkenspannung hat man die Funkenfolge zu bemessen, die im allgemeinen etwa 1—3 Funken in der Sekunde betragen wird.

Abb. 41. Elektrische Schaltung für Betrieb des Vakuumfunkens mit Wechselstrom

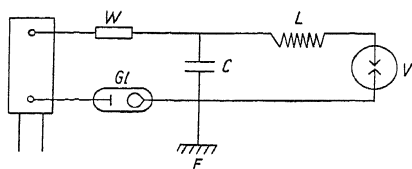



Abb. 42. Schaltung einer Gleichstromvakuumfunkenstrecke

Bessere und intensivere Anregung vor allem auch der höheren Ionisationsstufen erhält man nach B. Edlén und A. Ericson (165) sowie J. Söderqvist und B. Edlén (164) bei Verwendung von hochgespanntem Gleichstrom. Neuere Untersuchungen mit dem Hochvakuumfunken sind daher fast durchweg in dieser Weise durchgeführt worden. Eine geeignete Schaltung ist in der Abb. 42 angegeben. Die möglichst große Parallelkapazität, am besten von einigen Zehntel $\mu$F, stellt man zweckmäßig durch Parallelschalten einer größeren Zahl von Hochspannungsölkondensatoren her. Zur Gleichrichtung des hochgespannten Stromes kann ein gewöhnliches Glühventil oder auch ein mechanischer Nadel-

gleichrichter benutzt werden. Die in der Abbildung ersichtliche variable Selbstinduktion $L$ dient zur Trennung der verschiedenen Ionisationsstufen. Wie bereits oben ausgeführt wurde, erhält man im Vakuumfunken im allgemeinen eine größere Zahl von verschiedenen Ionisationsstufen gleichzeitig, was vor allem bei komplizierteren Spektren die Zuordnung der Linien zu den verschiedenen Ionisationsstufen des Atoms sehr erschwert. In den meisten derartigen Fällen gelingt es dann jedoch, durch Einschalten einer geeigneten Selbstinduktionsspule die höheren Ionisationszuständen zugehörenden Spektren abzuschwächen bzw. ganz zu unterdrücken, so daß man aus dem Verhalten der Linien gegenüber Änderungen der Selbstinduktion direkt auf den Ionisationszustand des emittierenden Atoms schließen kann. Sehr ausführliche systematische Untersuchungen über diesen Einfluß einer vorgeschalteten Selbstinduktion auf die im Vakuumfunken erzeugten Spektren wurden von A. M. Vieweg, C. W. Gartlein und R. C. Gibbs (166, 167) angestellt. Danach werden die höheren Ionisationsstufen besonders kräftig angeregt bei großer Stromdichte des Funkens, und die Wirkung der Selbstinduktion beruht in erster Linie darauf, daß sie die Stromdichte herabsetzt. Nach den bereits obenerwähnten theoretischen Feststellungen Robinsons (162) ist dieses Verhalten leicht verständlich. Außer einer bevorzugten Anregung der niederen Ionisationsstufen zeigt sich bei Einschalten einer Selbstinduktion auch eine merkliche Verschärfung der erhaltenen Linien. Dies ist wahrscheinlich durch die bei den dann nur noch wirksamen kleineren Stromdichten auch entsprechend geringeren Dopplereffekte und molekularen Starkeffekte im Funken bedingt. Über die zur Abschwächung eines gegebenen Spektrums jeweils benötigte Selbstinduktion können allgemeine Angaben schwer gemacht werden, da naturgemäß je nach der verwendeten Apparatur und je nach der Art des gerade zu untersuchenden Spektrums ein anderer Wert der Selbstinduktion am günstigsten ist. Als Beispiel sei nur erwähnt, daß B. Edlén (117), der bei einer Untersuchung der leichteren Elemente einen Gleichstromvakuumfunken bei einer Spannung von 70—80 kV und einer Parallelkapazität von etwa 0,4 $\mu$F verwendete, als Selbstinduktion eine aus starkem Kupferdraht bestehende Spule von 50 cm Durchmesser und 2 cm Windungsabstand benutzte. Bei Einschaltung von drei Windungen war

unter den erwähnten Versuchsbedingungen das Spektrum des O VI bereits völlig unterdrückt und von O V und N V waren nur noch schwache Spuren erkennbar. Bei Einschaltung von sechs Windungen war dann auch das Spektrum von O III und von N III sehr stark abgeschwächt, während das erste Funkenspektrum des Sauerstoffs und des Stickstoffs praktisch ungeschwächt blieb. In der nebenstehenden Abb. 43 sind die den vorstehenden Angaben zugrunde liegenden Edlénschen Originalaufnahmen wiedergegeben, aus denen man am besten die Wirkung der in Rede stehenden Ionisationsdämpfung durch eine Selbstinduktionsspule ersehen kann.

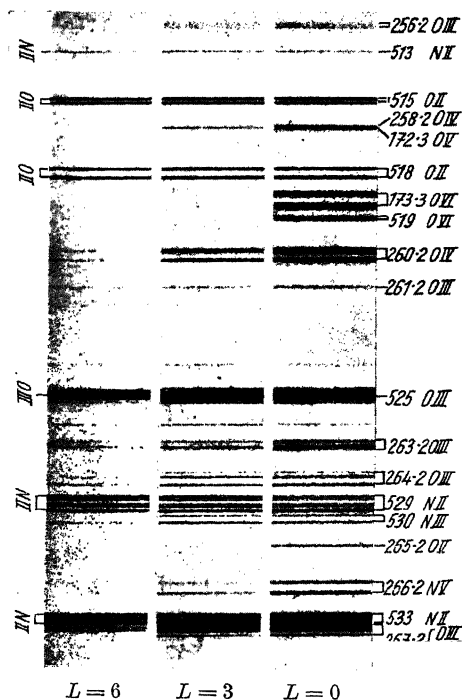



Abb. 43. Einfluß der Selbstinduktion auf die Anregung der verschiedenen Ionisationsstufen im Hochvakuumfunken

2. **Die Hochfrequenzanregung (elektrodenlose Ringentladung).** An Stelle des Hochvakuumfunkens ist in der letzten Zeit zur Erzeugung höherer Funkenspektren verschiedentlich auch die bekannte elektrodenlose Ringentladung benutzt worden. In das Arbeitsgebiet der Vakuumspektroskopie wurde diese Methode durch die Arbeiten von L. und E. Bloch (168) eingeführt, die so die kurzwelligen Funkenspektren zahlreicher Metalle erhalten konnten. Die Anregung erfolgt dabei in der Weise, daß mit Hilfe eines genügend starken hochfrequenten Wechselfeldes Feldstärken erzeugt werden, die hinreichen, um in einer elektroden-

losen, mit Gas von niedrigem Druck gefüllten Glas- oder Quarzröhre Leuchten zu erregen. Wegen der näheren Einzelheiten über das Wesen derartiger Hochfrequenzentladungen sei auf die zusammenfassende diesbezügliche Darstellung von G. Mierdel (169) verwiesen. Es genügt hier die Feststellung der Tatsache, daß es zwei dem Wesen wie der Erscheinungsform nach verschiedene Arten der Hochfrequenzentladung gibt, nämlich 1. die kapazitive Hochfrequenzentladung, zu deren Erzeugung man mit Außenelektroden versehene Entladungsröhren benutzt, und 2. den erstmalig von J. J. Thomson (170) beobachteten elektrodenlosen Ringstrom. Bei der erstgenannten Entladungsform handelt es sich im wesentlichen um die elektrostatische Wirkung des im Rhythmus der Hochfrequenzspannung schwankenden elektrischen Feldes im Innern des Entladungsrohres, wodurch, wie beispielsweise bei Mierdel (169) näher ausgeführt wird, ein periodisches Zünden und Erlöschen der Entladung bedingt ist. Bei dieser Art der Anregung ist es nicht von wesentlicher Bedeutung, ob man Hochfrequenz verwendet oder nur eine mittlere Frequenz von einigen tausend Perioden. Für die Zwecke der Vakuumspektroskopie ist diese Methode bisher nur wenig verwendet worden, obwohl sie zur Anregung des Bogen- und des ersten Funkenspektrums von Gasen recht geeignet ist. Beispielsweise benutzten so M. Kulp und H. E. Binkele (171) diese Methode, um die höheren Glieder der Lymanserie des Wasserstoffs lichtstark zu erhalten. Das von ihnen verwendete Quarzrohr hatte bei einer Innenweite von 3 cm eine Länge von 1 m und wurde in der üblichen Weise end on benutzt. An die an den Rohrenden befindlichen Außenelektroden wurde mit Resonanztransformator und Löschfunkenstrecke erzeugte Hochspannung von 1000 Perioden gelegt. Im allgemeinen wird man jedoch die allein für diese Methode in Frage kommenden niedrigeren Ionisationsgrade besser und einfacher noch mit den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Lichtquellen erhalten können. Wichtiger für die Verwendung in der Vakuumspektroskopie ist die Methode der elektrodenlosen Ringentladung. Das mit Gas von niedrigem Druck gefüllte Entladungsgefäß befindet sich dabei im Innern einer von einem starken Hochfrequenzstrom durchflossenen Spule, wobei durch das magnetische Feld des hochfrequenten Spulenstromes die zur Leuchtanregung erforderlichen elektrischen Feldstärken im Innern

des Entladungsrohres induktiv erzeugt werden. Da das durch das alternierende Magnetfeld erzeugte elektrische Feld in der Spulenachse am geringsten ist, findet die stärkste Ionisation und demgemäß auch die kräftigste Anregung an der Wandung des Entladungsrohres statt, und zwar liegen die verschiedenen Ionisationsstufen entsprechend den zu ihrer Anregung benötigten unterschiedlichen Energien räumlich voneinander getrennt, derart, daß man am Rande der Entladungsröhre die höchsten Ionisationsstufen vorfindet, während in dem Maße, wie man nach der Achse der Röhre zu fortschreitet, die niedrigen Ionisationsstufen hervortreten. Da man im allgemeinen end on, d. h. längs der Rohrachse beobachtet, kann man somit aus der Länge der erhaltenen Spektrallinien direkt auf den Anregungszustand des emittierenden Atoms schließen. Diese Methode zur Trennung der verschiedenen Ionisationsstufen, die vor allem von L. und E. Bloch (168, 172) viel verwendet wurde, setzt naturgemäß eine stigmatische Abbildung des Spaltes voraus, kann also nur bei Benutzung eines Spektrographen mit senkrechtem Einfall angewandt werden. Arbeitet man nach der Methode des streifenden Einfalls, dann muß man auch bei der elektrodenlosen Ringentladung zur Unterscheidung der einzelnen Ionisationsgrade die Entladungsbedingungen variieren, was dann beispielsweise durch Änderung der Funkenstrecke des Hochfrequenzgenerators geschehen kann. Nach den Feststellungen von Bergen Davis (173) besteht Proportionalität zwischen der im Innern des Entladungsrohres induzierten E.M.K. und der von dem Hochfrequenzsender gelieferten Spannung. Der Proportionalitätsfaktor hängt dabei nur von der Selbstinduktion, nicht von der Kapazität der Anordnung ab. Es ist also durch Änderung der Kapazität auf diese Weise möglich, die Frequenz des anregenden Stromes zu verändern, ohne daß die im Entladungsrohr wirksame Feldstärke geändert wird. Zwischen der zum Einsatz der Entladung notwendigen Mindestfeldstärke und dem Gasdruck in der Röhre besteht eine dem bekannten Paschenschen Gesetz analoge Beziehung, insbesondere existiert für jedes verwendete Gas ein charakteristischer optimaler Druck, bei dem diese Feldstärke am kleinsten wird. Als Beispiel sei in der Abb. 44 der schematische Verlauf der Kurve für ein luftgefülltes Entladungsrohr dargestellt. Eine eingehende Theorie der Lichtanregung in der elektrodenlosen Ringentladung wurde

im besonderen Hinblick auf die vakuumspektroskopische Anwendung dieser Lichtquelle von L. und E. Bloch und G. Déjardin (174) gegeben. Allerdings gelten, wie besonders G. Herzberg (175) betont hat, diese Betrachtungen nur für den Fall einatomiger Gase (Edelgase oder Metalldämpfe), während bei zwei- und mehratomigen Gasen kompliziertere Verhältnisse vorliegen. Außer der schon erwähnten Möglichkeit, die verschiedenen Ionisationsstufen ohne besondere Variation der Anregungsbedingungen trennen zu können, sind als Vorteile der elektrodenlosen Ringentladung zu nennen der Fortfall sämtlicher sonst von

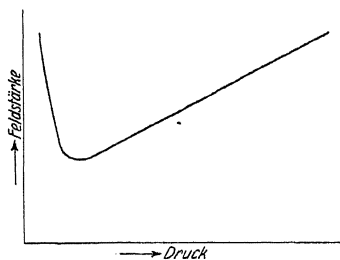



Abb. 44. Zusammenhang zwischen Gasdruck und Mindestfeldstärke bei der elektrodenlosen Ringentladung

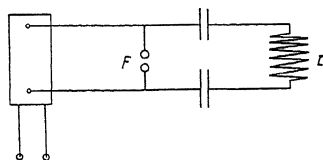



Abb. 45. Schaltung zur Erzeugung von gedämpften Schwingungen für die elektrodenlose Ringentladung

den Elektroden herrührenden Störungen, ferner die Möglichkeit, Kittstellen und Dichtungen weitgehendst zu vermeiden. Die elektrodenlose Ringentladung kann ferner ohne Mühe auch in starken Magnetfeldern aufrecht erhalten werden, was bei den meisten anderen Entladungsformen erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Eine zur Untersuchung des Zeemaneffektes im extremen Ultraviolett geeignete derartige Apparatur wurde beispielsweise von P. Lacroute (176) angegeben. Zur Erzeugung der elektrodenlosen Ringentladung kann man sowohl gedämpfte wie auch ungedämpfte Schwingungen benutzen. Eine geeignete, aus einem Elektronenrohrkurzwellensender von 3,5 kW Schwingleistung bestehende Anordnung zur Erzeugung ungedämpfter Schwingungen beschreiben so K. T. Compton und J. C. Boyce, sowie J. L. Nickerson (177, 178), die mit dieser Anordnung die kurzwelligen Funkenspektren von Argon und Neon erhielten. Eine zur Erzeugung von gedämpften Schwingungen geeignete Schaltung ist in Abb. 45 dargestellt. Der Schwingungskreis besteht aus

den beiden Kapazitäten C und der Selbstinduktionsspule *L*, in deren Innerem das Entladungsrohr angeordnet ist. Die Anregung der Schwingungen geschieht über die Funkenstrecke *F*. Wegen der näheren Daten sei auf die ausführlichen Angaben von G. Herzberg (175), sowie auch von V. v. Keussler (122) verwiesen. Als Funkenstrecke benutzt man danach zweckmäßig Zinkkugeln von etwa 5 cm Durchmesser, die man in einem wassergekühlten, mit Leuchtgas gefüllten Gehäuse anordnet. Die Hochfrequenzspule besteht aus etwa 1 mm starkem Kupferdraht und wird zweckmäßig direkt auf das Entladungsrohr gewickelt. Bei einem Durchmesser des Entladungsrohres von etwa 6 cm besitzt die Spule etwa 10—15 Windungen bei einer Gesamtlänge von etwa 20 cm. Ein geeignetes Ringentladungsgefäß, das am besten aus Quarz oder Hartglas hergestellt wird, zeigt die Abb. 46. Sollen nicht gasförmige, sondern feste Stoffe zur Untersuchung gelangen, so ist es zur Erzielung eines genügenden Dampfdruckes derselben in den meisten Fällen nicht notwendig, das Entladungsrohr in einem besonderen Ofen zu erhitzen. Die meisten Substanzen, auch schwerschmelzende Metalle, die in geringer Menge in das Entladungsrohr eingebracht werden, können vielmehr bei hinreichender Belastung des Apparates unter der Einwirkung der Entladung selbst geschmolzen werden und weisen dann bereits einen zur Anregung lichtstarker Spektren ausreichenden Dampfdruck auf. Unter Umständen ist es auch zweckmäßig, das zu untersuchende Element in Form einer geeigneten Verbindung einzubringen, die dann durch die Hochfrequenzentladung zersetzt und in ausreichendem Maße verdampft wird. So verwendet beispielsweise P. Lacroute (179) zur Erzeugung des Schwefelspektrums FeS, das in der Entladung langsam zersetzt wird. L. und E. Bloch (88, 168, 172, 180), die mit Hilfe der Ringentladung die im extremen Ultraviolett liegenden höheren Funkenspektren der Metalle Cu, Ag, Au, Cd, Hg und Zn untersucht haben, geben an, daß diese Spektren, die mit dem Vakuumfunken eine etwa halbstündige Exposition benötigen, in der elektrodenlosen

Abb. 46. Ringentladungsgefäß

Ringentladung in wenigen Minuten erhalten werden können. Offensichtlich dürfen diese Angaben aber nicht verallgemeinert werden, da beispielsweise V. v. Keussler (122) fand, daß die Intensität der höheren Funkenspektren der Edelgase (Argon und Neon) im Vakuumfunken sehr viel größer ist als in der elektrodenlosen Ringentladung. Für die Anregung der höchsten und allerhöchsten Ionisationsstufen dürfte nach allen vorliegenden Erfahrungen doch nur der Vakuumfunke in Frage kommen. Will man in der Ringentladung die höheren Anregungszustände verstärken, so muß man sehr niedrigen Gasdruck und eine dementsprechende große Schwingungsenergie anwenden und gelangt dabei bald an die technisch mögliche Grenze.

Abb. 47. Paschensches Hohlkathodenentladungsrohr

**3. Die Hohlkathodenentladung.** Eine weitere, bei vakuumspektroskopischen Untersuchungen viel benutzte Lichtquelle ist die Paschensche Hohlkathode. Während der Hochvakuumfunke und mit gewissen Einschränkungen auch die elektrodenlose Ringentladung, vor allem eine starke Anregung der höheren Ionisationsstufen ergeben, ist die Hohlkathodenentladung besonders zur Erzeugung der niederen Funkenspektren geeignet, die in dieser Entladungsform in sehr reicher Serienentfaltung erhalten werden können. Eine bei den vakuumspektroskopischen Untersuchungen im Paschenschen Laboratorium viel benutzte Anordnung ist in der Abb. 47 dargestellt. Die Kathode ist als an der Stirnseite offener zylindrischer oder rechteckiger Kasten ausgebildet. Bei nicht zu hohem Druck in dem Entladungsrohr zieht sich das negative Glimmlicht, dessen Spektrum man im Falle der Hohlkathodenentladung beobachtet, in das Innere der Kathode zurück, wo dann eine sehr intensive Lichtanregung statthat, während das Äußere der Kathode praktisch dunkel bleibt. Zur Wirkungsweise der Hohlkathode sei hier nur erwähnt, daß infolge der Mitwirkung der von den gegenüberliegenden Kathodenteilen

stammenden Elektronen eine Herabsetzung des Kathodenfalls im Innern der Hohlkathode statthat und daß so die beschriebene Entladungsform zustande kommt. Wegen weiterer grundsätzlicher und technischer Einzelheiten sei vor allem auf die Paschenschen Originalarbeiten (181, 182) verwiesen, ferner auf die nachstehend angegebenen vakuumspektroskopischen Untersuchungen. Als Material für die Hohlkathode benutzt man, falls man das Spektrum des Füllgases untersuchen will, zweckmäßig Kohle oder Wolfram. Nichtgasförmige Stoffe bringt man am besten in kleiner Menge in das Innere der Hohlkathode und benutzt dann ein Edelgas, etwa Helium oder Neon, als Füllgas. Bei einer Stromstärke von 200—300 mA zerstäubt die Substanz in den meisten Fällen genügend, um ein lichtstarkes Spektrum zu ergeben. Auch sehr schwer flüchtige Stoffe können auf diese Weise untersucht werden. So erhielten F. Paschen und P. G. Kruger (183) bei Benutzung einer innen mit dünnen Berylliumplättchen ausgelegten Kohlehohlkathode, die in einer reinen Heliumatmosphäre bei einer Stromstärke von etwa 1 Amp. brannte, die kurzwelligen Spektren von Be I und Be II in sehr reicher Serienentfaltung (Schmelzpunkt des Be 1280° C), und in ähnlicher Weise auch die kurzwelligen Spektren des Kohlenstoffs (184). Zur Gleichrichtung derartig starker Hochspannungsströme benutzt man vorteilhaft Quecksilber-Edelgasgleichrichter mit Glühkathode, von denen man eventuell mehrere parallelschalten kann. Wichtig für das gute Arbeiten der Hohlkathodenlampe ist die Verwendung von sehr reinem Edelgas. Am besten läßt man daher das Edelgas über ein Gefäß mit gekühlter Absorptionskohle mit Hilfe einer kleinen Diffusionspumpe langsam zirkulieren. Bei der starken Strombelastung der Hohlkathode findet naturgemäß eine erhebliche Erhitzung derselben statt, die in den meisten Fällen jedoch nicht stört. So war beispielsweise in der schon erwähnten Untersuchung von Paschen und Kruger die benutzte Berylliumhohlkathode während des Betriebes hell rotglühend. Eine Anordnung mit wassergekühlter Hohlkathode beschreibt R. Frerichs (185) sowie auch D. C. Martin (186). Es gelingt so, auch sehr leicht flüchtige Substanzen, die bei nichtgekühlter Hohlkathode zu schnell verdampfen würden, in konstanter Lichtstärke anzuregen. So erhielt der letztgenannte Autor auf diese Weise u. a. mit wassergekühlter Hohlkathodenentladung,

die in Helium brannte, das Vakuumspektrum des Selens (Se II) in sehr guter Konstanz. Bezüglich des Anregungsvorganges in der Hohlkathodenentladung sei erwähnt, daß nach eingehenden diesbezüglichen Feststellungen von R. A. Sawyer (187) in der Hauptsache primär nur das Füllgas angeregt wird und daß die Anregungsenergie des metastabilen Zustandes $2\,^3S$ dann durch Stöße zweiter Art auf die im Füllgas in geringer Menge enthaltenen zu untersuchenden Atome übertragen wird[1]). Auf Grund dieses Mechanismus wird auch die bekannte Erscheinung verständlich, daß in der Hohlkathodenentladung stets diejenigen Anregungszustände besonders lichtstark erregt werden, die nur etwa 1—2 Volt unter der Anregungsspannung des Füllgases liegen. Insbesondere kann man daher durch geeignete Wahl des Füllgases in den meisten Fällen erreichen, daß eine bestimmte Ionisationsstufe eines Elementes frei von benachbarten Zuständen auftritt. G. R. Miller, O. Laporte und R. A. Sawyer (188) benutzten dies, um beispielsweise das erste Funkenspektrum des Bleis (Pb II) bei reicher Serienentfaltung ohne weitere Ionisationszustände zu erhalten, indem sie Heliumfüllung verwendeten. Der Anregungsüberschuß des Heliums beträgt in diesem Fall etwa 3 Volt. Wie schon eingangs erwähnt, werden in der Hohlkathode nur die niedrigen Ionisationsstufen, vor allem das Bogen- und das erste Funkenspektrum, erhalten. Unter Umständen gelingt es jedoch, durch Vorschalten einer Funkenstrecke vor das Entladungsrohr auch noch einen oder zwei der nächsthöheren Ionisationszustände anzuregen. W. P. Gilbert (189) erhielt so in einer in Helium brennenden Silberhohlkathode noch das kurzwellige Spektrum des Ag III. Statt der Paschenschen Hohlkathode kann man naturgemäß auch die im wesentlichen ähnliche Schülerlampe benutzen. Diese Anordnung unterscheidet sich von der einfachen Hohlkathode vor allem dadurch, daß die Hohlkathode auch an den Stirnseiten bis auf einen engen, gleichzeitig zur Aufrechterhaltung der Entladung und zur Beobachtung des Leuchtens im Innern dienenden Schlitz geschlossen ist. Wegen näherer Einzelheiten über Betrieb und Wirkungsweise der Anordnung sei auf die diesbezüglichen Arbeiten von H. Schüler (190, 191) verwiesen. Eine speziell für den Ge-

[1]) Siehe dazu auch die Arbeiten von F. Paschen (619, 620, 621), G. v. Salis (622), S. M. Naudé (623), R. Frerichs (624) und Y. Takahashi (625, 626).

brauch am Vakuumspektrographen gebaute, mit Wasserkühlung versehene Schülerlampe wurde von I. E. Ruedy (192) beschrieben, der damit das kurzwellige Bogenspektrum des Schwefels untersuchte.

4. **Anregung durch Elektronenstoß.** Bei dieser Methode, die zur Untersuchung der kurzwelligen Bogenspektren der Edelgase verschiedentlich benutzt worden ist, handelt es sich im wesentlichen nur um eine sinngemäße Abänderung der bekannten Elektronenstoßanordnung von J. Franck und G. Hertz (16). Die mittels Oxydkathode (Wehneltkathode) erzeugten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld so weit beschleunigt, daß sie infolge ihrer kinetischen Energie im Gasraum Leuchten anregen können. K. T. Compton, J. C. Boyce und H. N. Russell (125, 193, 194) konnten bei Benutzung dieser Methode, die durch die Definiertheit und Einfachheit der Anregungsbedingungen ausgezeichnet ist, das extrem kurzwellige Bogen- und das erste Funkenspektrum der verschiedenen Edelgase bis zu hohen Gliednummern verfolgen. Wenn man den Gasdruck genügend niedrig wählt, so daß die Elektronen auf dem Wege durch den Beobachtungsraum durchschnittlich nur einen Zusammenstoß mit Gasatomen erleiden, so ist mit der Beschleunigungsspannung direkt die maximal wirksame Anregungsenergie gegeben und man kann durch Variation der Beschleunigungsspannung sofort die Zuordnung der Linien zu verschiedenen Ionisationsstufen erhalten. Die experimentelle Anordnung besteht dabei zweckmäßig aus einer Oxydkathode, der in geringem Abstand ein auf die gewünschte Beschleunigungsspannung aufgeladenes Metalldrahtnetz gegenübersteht, und die Beobachtung des Leuchtens erfolgt dann in dem hinter dem Netz befindlichen feldfreien Raum.

5. **Lichtanregung in der positiven Säule.** Wie bei Untersuchungen im Sichtbaren, so wird auch in der Vakuumspektroskopie die Anregung in der positiven Säule vor allem zur Erzeugung von Bogenspektren sowie von Molekülspektren benutzt. Diese Entladungsform benutzte beispielsweise auch Th. Lyman (10) anläßlich seiner berühmten ersten Untersuchungen. Das von ihm benutzte Entladungsgefäß ist in der Abb. 48 wiedergegeben. Das durch den Spalt aus dem Entladungsrohr in den Spektrographen eindringende Gas wird mittels der aus der Abbildung ersichtlichen, direkt hinter dem Spalt befindlichen Pumpleitung abgepumpt. Die Einschnürung der Entladungsbahn

zwischen den Elektroden, die auch bei späteren Anordnungen oft verwendet worden ist, hat gewisse Vorteile, wenn sie auch grundsätzlich nicht benötigt wird. Einmal wird nämlich durch die Einschnürung der Entladung mittels der Kapillare die Stromdichte und damit die Lichtintensität sehr erhöht. Ferner aber wird dadurch erreicht, daß die intensiv leuchtende Stelle des Entladungsrohres direkt vor dem Spalt ist, was sowohl wegen der Ausleuchtung des Spektrographen als auch wegen der bei größeren Abständen bei dem relativ hohen Gasdruck im Entladungsrohr nicht mehr zu vernachlässigenden Absorption der Strahlung im Entladungsrohr selbst von Bedeutung ist. Während in der positiven Säule bei weitem Querschnitt des Entladungsrohres vor allem das Bogenspektrum angeregt wird, erhält man bei Verwendung einer Kapillare, insbesondere bei gleichzeitiger schwacher Kondensierung der Entladung, auch höhere Funkenspektren und andere schwer zu erzeugende Spektren gasförmiger Substanzen Mit einem Entladungsrohr, das eine Kapillare von 9 cm Länge und 2 mm Innenweite besaß, erhielt W. M. Cady (195) bei einer Betriebsspannung von 25 kV und bei Parallelschaltung von 0,4 $\mu$F Kapazität lichtstarke Spektren des hochionisierten Sauerstoffs und Stickstoffs. Eine Entladungsröhre ohne Einschnürung, die bei einer Länge von 1 m einen Innendurchmesser von 3 cm hatte, verwendete E. Ekefors (196) zur Untersuchung des schwer anzuregenden kurzwelligen Bogenspektrums des Stickstoffs. Es wurde dabei eine kondensierte Entladung verwendet, indem ein großer Kondensator über eine Vorschaltfunkenstrecke über das mit Helium und etwas Stickstoffzusatz gefüllte Entladungsrohr entladen wurde. Eine ähnliche Anordnung benutzte auch H. A. Robinson (197) zur Untersuchung der kurz-

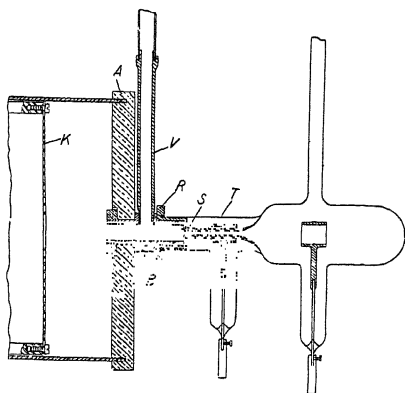



Abb. 48. Eingeschnürtes Entladungsgefäß zur Beobachtung des Leuchtens in der positiven Säule

welligen Phosphorspektren P I bis P IV. Bei Anwendung der üblichen end on-Betrachtung und bei stigmatischer Abbildung durch den Spektrographen kann man dann in ähnlicher Weise wie bei der elektrodenlosen Ringentladung das Aussehen der Linien direkt zur Zuordnung zu den verschiedenen Ionisationsstufen benutzen. Es ist hier allerdings die Anregung in der Rohrachse am stärksten, so daß jetzt die höheren Ionisationsgrade als kurze, in der Mitte liegende Linien erscheinen. Als Material für derartige Entladungsröhren wählt man je nach den hinsichtlich der Belastbarkeit gestellten Anforderungen Glas, Hartglas oder auch Quarz. Eine sehr hoch belastbare Entladungsröhre (2,25 kW), die mit Ölkühlung versehen ist, wurde von J. J. Hopfield (90) beschrieben. Die Konstruktion des Rohres ersieht man aus der Abb. 49, in der *D* und *C* die Zu- und Abflußleitungen der Ölkühlung sind. Eine mit flüssiger Luft kühlbare Röhre, die auch zur Untersuchung kurzwelliger Vakuumspektren benutzt werden kann, gab schließlich P. Quency (198) an. Außer den hier aufgezählten Lichtquellen kann man, wie schon gesagt wurde, naturgemäß noch zahlreiche andere Anordnungen benutzen, wie beispielsweise Lichtbögen zwischen festen Elektroden, Abreißfunken, Funken in Gasatmosphäre, Entladungsröhren mit Glühelektroden usw. Da es sich dabei jedoch um spezielle, im Rahmen einer kurzen Behandlung der allgemeinen vakuumspektroskopischen Methoden weniger interessierende Anordnungen handelt, sei auf die einschlägigen Darstellungen der Physik der Gasentladungen in den Lehrbüchern und Handbüchern verwiesen. In den letzten Jahren sind schließlich auch Kanalstrahlröhren verschiedentlich als Lichtquellen bei vakuumspektroskopischen Untersuchungen verwendet worden. Es handelte sich dabei jedoch um besondere Fragestellungen, die nur mit Hilfe der Kanalstrahlmethode gelöst werden konnten. Im allgemeinen kommt die Kanalstrahlmethode

Abb. 49. Hochleistungsentladungsröhre mit Ölkühlung

wegen der im Vergleich zu den anderen hier beschriebenen Lichtquellen nur sehr geringen Lichtintensität im Gebiet der Vakuumspektroskopie nicht in Frage, so daß hier der Hinweis auf die diesbezüglichen Arbeiten genügen mag. Es untersuchten so W. und K. Wien (199, 200, 261) die Frage der Leuchtdauer abklingender Kanalstrahlen an der Lymanserie des Wasserstoffs. R. Frerichs (85), sowie R. Frerichs und H. Bomke (201, 202) benutzten die Kanalstrahlmethode zum Nachweis von Starkeffekten im Vakuumgebiet und H. Bomke (86) benutzte dasselbe Verfahren, um die Anregung von unter normalen Bedingungen verbotenen Serien im extrem kurzwelligen Bogenspektrum des Heliums unter der Einwirkung hoher elektrischer Felder festzustellen.

**6. Die Erzeugung kurzwelliger kontinuierlicher Spektren.** Diese Ausführungen über die verschiedenen für die Zwecke der Vakuumspektroskopie zur Verfügung stehenden Lichtquellen können nicht abgeschlossen werden, ohne daß die Erzeugung kurzwelliger kontinuierlicher Spektren behandelt worden ist. Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, kommt diesen Methoden im Hinblick auf die Untersuchung von kurzwelligen Absorptionsspektren heute eine erhebliche Bedeutung zu, die eine ausführlichere Darstellung dieser Verfahren rechtfertigt. Es kommen für die Zwecke der Vakuumspektroskopie zur Zeit drei Arten von kontinuierlichen Emissionsspektren in Frage, nämlich:

1. Das Wasserstoffkontinuum, das sich lückenlos vom Sichtbaren bis auf 1600 Å herunter erstreckt und das wegen seiner erheblichen Intensität auch für photochemische Untersuchungen im Schumanngebiet sehr geeignet ist.
2. Das von J. J. Hopfield (30) im Jahre 1930 entdeckte Heliumkontinuum, das sich von 600—900 Å erstreckt.
3. Das bereits 1924 von Th. Lyman (31) aufgefundene Kontinuum, dessen Erzeugung jedoch anfänglich technische Schwierigkeiten bereitete, so daß es erst seit einigen Jahren allgemeiner verwendet wird. Das Lymankontinuum kann heute bei dann allerdings erheblichem technischen Aufwand für jedes gewünschte Spektralgebiet zwischen 2000 und 200 Å in ausreichender Intensität hergestellt werden.

Das Wasserstoffkontinuum kann leicht und mit einfachen technischen Mitteln in großer Intensität hergestellt werden, wes-

wegen es bei Untersuchungen in dem Gebiet oberhalb von 1600 Å praktisch ausschließlich benutzt wird. Man benutzt am besten die bekannte von Z. Bay und W. Steiner (203, 204) oder auch die von E. Lau (205, 206) für das Sichtbare und für das langwellige Ultraviolett angegebene Form des Entladungsrohres, das zur Ausführung von Untersuchungen im Schumanngebiet nur an Stelle der sonst benutzten Glas- oder Quarzfenster solche aus Flußspat erhält. Nach den erwähnten Untersuchungen von E. Lau ist die Intensität des Wasserstoffkontinuums der durch die Entladungsröhre gehenden Stromstärke direkt proportional, so daß man mit für viele Zwecke ausreichender Genauigkeit die Lichtintensität durch die Stromstärke messen kann. Zum Betrieb des Entladungsrohres, das mit Wasserstoff von einigen Millimetern Druck gefüllt wird, benutzt man Wechselstrom von 2000—3000 Volt. Bei einer Belastung von 100 mA soll der Rohrdurchmesser etwa 2,5 cm betragen, bei noch höherer Belastung sind weitere Röhren günstiger. Bei den erwähnten hohen Stromstärken ist eine gute äußere Wasserkühlung des Entladungsrohres sehr wichtig. Eine besonders hoch belastbare derartige Entladungsröhre wurde so von H. C. Urey, G. M. Murphy und I. A. Duncan (207) bei verschiedenen Untersuchungen im langwelligen Schumanngebiet benutzt. Wichtig ist, daß man bei derartigen intensiven Lichtquellen das Flußspatfenster der Röhre nicht länger der Strahlung aussetzt als unbedingt erforderlich ist. Insbesondere soll man während des Einbrennens der Lampe die Innenseite des Flußspatfensters durch eine Schutzplatte, beispielsweise eine Quarzscheibe, die ein Stück Eisen eingeschmolzen enthält und auf diese Weise von außen mit Hilfe eines Magneten bewegt werden kann, abdecken. Es bildet sich nämlich nach diesbezüglichen eingehenden Untersuchungen von F. Palmer (208) bei längerer starker Bestrahlung der Flußspatplatten mit kurzwelligem Ultraviolett auf der Außenseite der Platten ein undurchsichtiger metallischer Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure, dagegen nicht in Wasser löslich ist. Wahrscheinlich wird der Luftsauerstoff durch die durch das Flußspatfenster tretende Schumannstrahlung aktiviert und bildet dann auf der Flußspatoberfläche Kalziumoxyfluorid, oder möglicherweise entsteht auch Wasserstoffsuperoxyd, durch welches der Flußspat reduziert wird.

Das Hopfieldsche Heliumkontinuum, das von etwa 600 bis 900 Å reicht und in seinem Aussehen dem Wasserstoffkontinuum ähnelt, kann ebenso wie dieses leicht und in großer Intensität hergestellt werden. Beispielsweise kann man es noch gut zur Untersuchung von Absorptionsspektren in der zweiten Ordnung eines Vakuumgitterspektrographen verwenden. Zur Erzeugung des He-Kontinuums benutzte J. J. Hopfield (30, 209) anfänglich ein ⊓-förmiges Entladungsrohr von 1 m Länge und 1 cm Innendurchmesser, das auf der dem Spektrographen zugekehrten Seite eine einige Zentimeter lange Einschnürung von 1 mm lichter Weite besaß, doch ergaben die späteren Versuche, daß eine derartige Kapillare für das Auftreten des kurzwelligen He-Kontinuums nur von geringer Bedeutung ist. Wichtig ist dagegen die Verwendung einer schwach kondensierten Entladung. Nach neueren eingehenden Erfahrungen von H. Beutler (210) benutzt man zweckmäßig ein Entladungsrohr von etwa 80 cm Länge und 2—3 cm Innendurchmesser, das mit Helium von einigen Millimetern Druck gefüllt ist. Als Stromquelle dient ein Transformator für 5000 Volt von etwa 1 kW Leistung, in dessen Sekundärkreis eine Kapazität von ungefähr 0,05 $\mu$F und eine Vorschaltfunkenstrecke von etwa 2 mm Schlagweite eingeschaltet wird. Als Beispiel für die erhebliche Intensität des He-Kontinuums sei erwähnt, daß mit der eben beschriebenen Anordnung bei Benutzung des oben eingehend behandelten Sawyerschen 1-m-Spektrographen H. Beutler die extrem kurzwelligen Absorptionsspektren zahlreicher Metalldämpfe in Belichtungszeiten von 10 Minuten bis zu 1 Stunde erhielt. Bei der Anregung des Kontinuums erhält man stets auch noch die kurzwelligen Parheliumlinien, sowie einige Linien des meist als Verunreinigung vorhandenen Neons, so daß man diese Linien mit Vorteil bei der Auswertung der Platten als Normallinien benutzt. Das Kontinuum erscheint am intensivsten unter solchen Anregungsbedingungen, die auch das Auftreten der verschiedenen diskontinuierlichen Banden des Heliums im Sichtbaren und im kurzwelligen Ultraviolett begünstigen. Nach der von J. J. Hopfield (209) gegebenen Deutung für das Zustandekommen des in Rede stehenden He-Kontinuums bilden zunächst zwei zum Zustand $2\,^3S$ angeregte He-Atome ein $He_2$-Molekül, wobei die Bildungsenergie dieses Moleküls 41,8 Volt beträgt. Geht dann

die Elektronenkonfiguration in den instabilen Grundzustand über, so erfolgt Dissoziation des Moleküls unter Wiederfreiwerden der erwähnten Bindungsenergie von 41,8 Volt. Die kontinuierliche Erstreckung des dabei emittierten Spektrums hat ihren Grund darin, daß von den zur Verfügung stehenden 41,8 Volt der nicht gequantelte und daher beliebiger Werte fähige kinetische Energiebetrag der nach der Dissoziation auseinanderfliegenden He-Atome abgezogen werden muß. Mit Hilfe des beschriebenen He-Kontinuums sind in den letzten Jahren eine Reihe von wichtigen Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Molekülen usw. gemacht worden. So untersuchte J. J. Hopfield (30, 209, 211) auf diese Weise eingehend die kurzwelligen Bandensysteme von $H_2$, $O_2$ und $N_2$. Ebenso untersuchte H. J. Henning (212) so die Molekülbanden von $H_2O$, CO und $CO_2$ im Gebiet zwischen 600 und 1000 Å, ferner H. Beutler (210), über dessen diesbezügliche Arbeiten in einem späteren Kapitel noch ausführlicher zu berichten sein wird, weitere Absorptionsspektren. Es mag noch erwähnt werden, daß mit im wesentlichen ähnlichen Entladungsröhren und Anordnungen wie den zur Erzeugung des Hopfieldschen He-Kontinuums benötigten auch einige in dem Gebiet zwischen 1000 und 1400 Å liegende intensive Bandenspektren erzeugt werden können, die unter Umständen in diesem Spektralgebiet an Stelle eines Kontinuums bei Absorptionsuntersuchungen benutzt werden können. Es sind dies das Viellinienspektrum das Wasserstoffs, das zwischen 1000 und 1400 Å zahlreiche engliegende intensive Linien aufweist, ferner ein diffuses Bandenspektrum des Argons zwischen 1020 und 1200 Å, sowie ein analoges Bandenspektrum des Kryptons zwischen 1200 und 1300 Å. Mit einem Entladungsrohr, wie man es zur Erzeugung des Wasserstoffkontinuums benutzt, erzeugte ferner G. Rathenau (213) ein ebenfalls für viele Absorptionsuntersuchungen geeignetes, sehr intensives Spektrum des $CO_2$, das sich in Form von dichtliegenden Banden vom Sichtbaren bis auf etwa 1500 Å herab erstreckt. Dieses Spektrum ist vor allem auch an der Stelle der kurzwelligen Grenze des Wasserstoffkontinuums, bei etwa 1600 Å, wo das letztere nur noch geringe Intensität aufweist, in guter Intensität herstellbar. Eine mit Xenon gefüllte Niederspannungslampe, die eine sehr lichtstarke Strahlung bei 1295 und bei 1469 Å emittiert, wurde neuerdings von P. Harteck und F. Oppenheimer (214) bei photo-

chemischen Untersuchungen im Schumanngebiet benutzt. Die mit Wasserkühlung versehene Lampe besitzt Glühelektroden und kann mit 50 Amp. belastet werden.

Das Lymansche Kontinuum wird bei Durchgang einer stark kondensierten Entladung durch eine enge Kapillare emittiert und kann heute für jeden Spektralbereich zwischen 200 und 2000 Å in genügender Intensität hergestellt werden. Wegen gewisser technischer Schwierigkeiten bei seiner Erzeugung und auch wegen des Auftretens von starken, bei Absorptionsuntersuchungen eventuell störenden Emissionslinien wurde dieses Kontinuum in den ersten Jahren nach seiner Entdeckung nur wenig benutzt [beispielsweise von G. H. Dieke und J. J. Hopfield (142, 215) 1927 bei einer Untersuchung des kurzwelligen Absorptionsspektrums des $H_2$]. Seit einigen Jahren sind jedoch technisch einwandfrei arbeitende diesbezügliche Anordnungen entwickelt worden, so daß einer häufigen Anwendung des Lymankontinuums im Vakuumgebiet keine Schwierigkeiten mehr entgegenstehen.

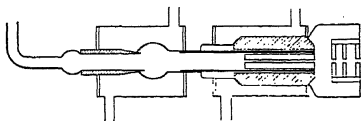



Abb. 50. Entladungsrohr zur Erzeugung des Lymankontinuums

Eine derartige von G. Collins und W. C. Price (216) angegebene Anordnung zeigt schematisch die Abb. 50. Das Entladungsgefäß ist so konstruiert, daß die aus Quarz bestehende Kapillare schnell ausgewechselt werden kann. Die mit Picein eingekitteten Elektroden sind in der ersichtlichen Weise mit einem Wasserkühlungsmantel umgeben. In dem Entladungsrohr befindet sich noch ein Zwischenrohr aus Glas, in diesem letzteren dann die Quarzkapillare. Sämtliche Teile des Entladungsrohres bestehen aus widerstandsfähigem Hartglas, da unter der Einwirkung der starken Entladung die Glasteile des Rohres angegriffen werden. Aus diesem Grunde ist auch das erwähnte auswechselbare Glaszwischenrohr vorgesehen. Die Quarzkapillare selbst hat eine Länge von etwa 35 mm bei einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Innenbohrung von 1 mm. Das in der Zeichnung nur angedeutete Spaltsystem dient zur Fernhaltung des schwarzen Siliziumstaubes von dem Inneren des Spektrographen, der unter Einwirkung der Entladung durch langsame Zerstörung der Quarzkapillare entsteht. Der Betrieb des Entladungsrohres

geschieht mittels einer über ein Glühventil auf etwa 15000 Volt aufgeladenen Kondensatorbatterie von 1,5 $\mu$F Kapazität, die durch einen mechanischen Hochspannungsschalter ein- bis dreimal pro Sekunde über das Rohr entladen wird. Die Entladungsröhre arbeitet am besten und gibt ein besonders intensives Kontinuum, wenn die Kapillare bereits im Betrieb heiß geworden ist. Nach den Erfahrungen der genannten Autoren ist nach einer Betriebszeit von anderthalb Stunden durch die zerstörende Wirkung der Entladung die Kapillarenbohrung auf etwa das Dreifache aufgeweitet und die Intensität des kurzwelligen Kontinuums hat dann derart nachgelassen, daß die Quarzkapillare zweckmäßig gegen eine neue ausgewechselt wird. Die Intensität und die Spektralverteilung des Kontinuums ist, wie bereits von Lyman (31) festgestellt worden war, völlig unabhängig von der Natur des in die Entladungsröhre gefüllten Gases. Eingehende Untersuchungen dieser Fragen durch G. Collins und W. C. Price (216) sowie durch G. Rathenau (217) ergaben ferner, daß die Gesamtintensität des Kontinuums durch Vergrößerung der Parallelkapazität erhöht werden kann, ohne daß durch diese Maßnahme die Lebensdauer der Quarzkapillare merklich verkürzt wird. Erhöhung der Betriebsspannung bewirkt dagegen eine sehr starke Zerstörung der Kapillare bei gleichzeitiger Verschiebung der Grenze des Kontinuums nach kürzeren Wellen. Aus technischen Gründen ergibt sich so eine praktische kurzwellige Grenze des Lymankontinuums bei etwa 300 Å. G. Rathenau (217), der ein aus Jenaer Geräteglas hergestelltes Rohr mit einer Kapillare von 35 mm Länge, 8,5 mm Außen- und 3 mm Innendurchmesser bei einer Betriebsspannung von 70 kV und einer Parallelkapazität von 0,2 $\mu$F benutzte, konnte mit dieser Anordnung eine kurzwellige Grenze von 270 Å erreichen, was bis heute der kürzeste mit Sicherheit nachgewiesene diesbezügliche Wert ist. Eine Anordnung zur Erzeugung des Lymankontinuums wurde auch von H. P. Knauss und St. S. Ballard (127) angegeben und insbesondere zur Untersuchung der zwischen 1750 und 1925 Å liegenden Absorptionsbanden des molekularen Sauerstoffs (Schumann-Runge-Banden) benutzt. Die aus Glas bestehende Kapillare hatte eine Länge von 30 cm und eine Bohrung von 1 mm Weite. Bei Benutzung eines Kondensators von 2 $\mu$F und bei einer Betriebsspannung von 20 kV wurden für die

Aufnahmen (bei zwei Kondensatorentladungen pro Sekunde) Belichtungszeiten von etwa $^1/_4$ Stunde benötigt. Nur anbei sei erwähnt, daß sich nach der Seite der langen Wellen das Lymankontinuum vom Ultravioletten über das Sichtbare bis weit ins Ultrarote hinein erstreckt. Die Träger der kontinuierlichen Emission sind, wie bereits von Lyman (31) erkannt worden war, die in der Entladung entstehenden Zersetzungsprodukte des Glases bzw. Quarzes. Die spektrale Energieverteilung des Kontinuums wurde von J. A. Anderson (218) im Gebiet des sichtbaren Spektrums untersucht. Es ergab sich ein im wesentlichen einem schwarzen Körper entsprechender Verlauf der Spektralkurve. Nach einer neuerdings von G. Rathenau (217) gegebenen Deutung sollen zwei verschiedene Entstehungsursachen wirksam sein, deren Wirkungen sich überlagern. Der langwellige Teil wäre danach in der Hauptsache Temperaturstrahlung der teils gasförmigen, teils im Übergang in den gasförmigen Zustand begriffenen Zersetzungsprodukte des Glases, während der kurzwellige, unterhalb 500 Å liegende Teil eine Elektronenbremsstrahlung sein soll, etwa von der Art, wie sie von J. J. Thomson (219, 220), sowie auch von A. Dauvillier (221, 222) beim Funkendurchgang durch unverdünnte Gase sowie bei Glimmentladungen im Gebiet der ultraweichen Röntgenstrahlung bereits festgestellt worden ist.

Bei Ausführung von Absorptionsuntersuchungen an gasförmigen Substanzen können je nach dem Wellenlängengebiet, in dem das Absorptionsspektrum aufgenommen werden soll, verschiedene Methoden zur Einbringung des absorbierenden Stoffes in den Lichtweg benutzt werden. Einfach ist naturgemäß die Untersuchung im Schumanngebiet, da man die entsprechenden Gase in ein mit Flußspatplatten bzw. mit Lithiumfluoridplatten verschlossenes, zwischen Lichtquelle und Spektrographenspalt geschaltetes Gefäß einleiten kann. Handelt es sich dabei um Stoffe, die erst durch Erhitzen in den dampfförmigen Zustand übergeführt werden müssen (z. B. Jod) und die eventuell die Flußspatfenster durch Beschlagen undurchsichtig machen oder chemisch angreifen können, so ist es vorteilhaft, mit Hilfe einer kleinen Diffusionspumpe von den Fenstern nach der Mitte des Absorptionsgefäßes zu einen Edelgasgegenstrom zu erzeugen, der das Diffundieren des Dampfes an die Fenster verhindert. In der Abb. 51

ist das Prinzip einer derartigen Anordnung erläutert. Alle Einzelheiten sind aus der Zeichnung unmittelbar verständlich und können ohne weiteres in sinngemäßer Weise auf jeden Sonderfall übertragen werden. Wenn es sich um die Untersuchung unterhalb von etwa 1100 Å, der Durchlässigkeitsgrenze des Lithiumfluorids liegender Absorptionsspektren handelt, so kann man normale Gase wie etwa $N_2$, $O_2$ oder $H_2$, nach dem Vorgang von J. J. Hopfield (223) am einfachsten direkt in den Spektrographen einfüllen. Benutzt man dabei das Lymankontinuum als Lichtquelle, so wird man dann das zu untersuchende Gas zugleich auch als Füllgas der Entladungsröhre verwenden. Benutzt man dagegen das Hopfieldsche He-Kontinuum als Lichtquelle, so muß man das Eindringen des Heliums, das ja in dem Entladungs-

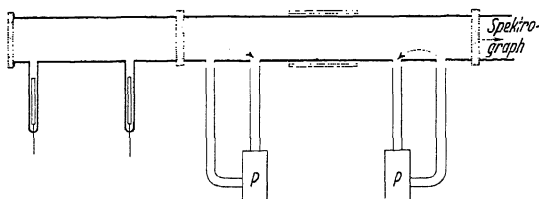



Abb. 51. Schematische Zeichnung eines Absorptionsgefäßes mit Edelgasgegenstromvorrichtung zur Untersuchung von Metalldämpfen usw.

rohr unter einem Druck von einigen Millimetern steht, in den Spektrographen in der Weise vermeiden, daß man vor dem optischen Spalt des Spektrographen noch einen zweiten, etwas weiteren Spalt anbringt und zwischen beiden Spaltsystemen mit einer stark wirkenden Pumpe abpumpt. Im Grunde handelt es sich dabei um dieselbe Vorrichtung, wie man sie auch bei Kanalstrahlröhren zur Trennung verschiedener Gase im Beobachtungs- und im Entladungsraum benutzt (224). Sollen die extrem kurzwelligen Absorptionsspektren von Gasen, die eventuell das Gitter angreifen können bzw. von Metalldämpfen, die erst bei höheren Temperaturen die notwendige Dampfdichte aufweisen, untersucht werden, so wird es auch im extremen Vakuumultraviolett notwendig, ein besonderes Absorptionsgefäß zu benutzen. Eine für die Untersuchung von Metalldämpfen sehr geeignete derartige Anordnung beschreibt beispielsweise H. Beutler (210). Abb. 52 gibt die Beutlersche Anordnung wieder. Als Lichtquelle wurde

das Hopfieldsche He-Kontinuum verwendet. Damit der Metalldampf aus dem mit dem elektrischen Ofen $B$ auf die notwendige Temperatur erhitzten Absorptionsgefäß nicht in das Entladungsrohr $A$ oder in den Spektrographen $C$ gelangen kann, wird auf beiden Seiten des Absorptionsgefäßes je ein starker Heliumgasstrom in Richtung nach der Mitte des Absorptionsrohres erzeugt. Ein gewisser Nachteil dieser Anordnungen ist allerdings, wie auch Beutler (l. c.) hervorhebt, daß durch die Gegenstromvorrichtungen

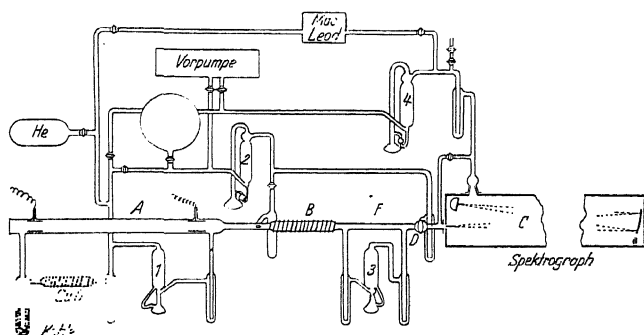



Abb. 52. Anordnung zur Untersuchung des extrem kurzwelligen Absorptionsspektrums von Metalldämpfen ohne absorbierende Fenster vor Spektrographenspalt und Entladungsrohr

der Lichtweg von der Entladungsröhre zum Spektrographen um etwa 1 m verlängert wird. Die aus der Abbildung ersichtlichen verschiedenen Pumpen und Rohrverbindungen haben im einzelnen die folgenden Aufgaben zu erfüllen. Die Hg-Dampfstrahlpumpe 1 läßt das Helium des Entladungsrohres über ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß mit Adsorptionskohle zirkulieren, um die aus den Elektroden stammenden Verunreinigungen zu entfernen. Durch die zweistufige Pumpe 2 wird ein Teil des Heliums vor dem Absorptionsgefäß abgesaugt und erzeugt so den Gegenstrom gegen die Diffusion des Metalldampfes nach dem Entladungsrohr. Eine weitere Dampfstrahlpumpe 3 erzeugt in dem Rohrstück $F$ einen entsprechenden Gegenstrom in Richtung vom Spektrographen zum Absorptionsgefäß. Der Spektrograph ist zunächst, bis zur Einstellung der endgültigen Versuchsbedingungen (konstante Entladung, reines Gas, richtiger Metalldampfdruck), durch den großen Hahn $D$ abgesperrt, dessen Küken als T-Hahn ausgebildet

ist. Nach Öffnen des Hahnes wird durch diese T-Verbindung zugleich eine direkte Verbindung zur Pumpe 2 geschaffen, so daß Druckausgleich zwischen der Stelle *D* und der anderen Seite des Absorptionsrohres eintritt. Die Pumpe 3 bewirkt dann trotz des allgemeinen Druckgefälles von der Entladung zum Spektrographen einen sehr guten Gegenstrom an der Stelle *F*, was besonders auch im Hinblick darauf von Wichtigkeit ist, daß eventuell zum Spalt gelangender Metalldampf denselben sofort durch kondensierende Tröpfchen verstopfen würde. Eine weitere Pumpe 4 schließlich dient zur Entfernung des aus dem Rohrstück *F* durch den Spektrographenspalt in den Spektrographen eindringenden Heliums. Ohne diese Pumpe würde sich der Spektrograph nämlich langsam auf den Heliumdruck im Entladungsrohr auffüllen müssen.

## III. Nachweis und Messung der extrem kurzwelligen Strahlung

1. **Allgemeine Bemerkungen.** Zum Nachweis und zur Messung der in Rede stehenden kurzwelligen Strahlungen stehen grundsätzlich eine ganze Reihe von verschiedenen Verfahren und Methoden zur Verfügung, von denen praktisch jedoch nur wenige so weit geeignet sind, daß sie in dieser Darstellung erwähnt werden müssen. Energiemessungen mit Hilfe von Thermosäulen und Bolometern scheiden, sofern man nicht auf eine spektrale Zerlegung verzichten will, für das Gebiet des Vakuumultravioletts wegen zu geringer Lichtintensität bisher aus. Über die Verwendung photoelektrischer Methoden im Vakuumultraviolett ist bereits kurz einiges in einem vorhergehenden Kapitel gesagt worden. An sich ist die Empfindlichkeit der verschiedenen photoelektrischen Methoden zum Nachweis und auch zur genauen quantitativen Messung der von einem Vakuumspektrographen gelieferten monochromatischen Lichtintensitäten völlig ausreichend. Auch verschiedene technische Schwierigkeiten, die bei Verwendung photoelektrischer Meßgeräte am Vakuumspektrographen bestehen, sind nicht grundsätzlicher Natur und würden einer allgemeinen Anwendung der Methode zur Intensitätsmessung nicht hindernd im Wege stehen. Der eigentliche Grund dafür, daß man derartige Anordnungen selten anwendet, liegt vielmehr in dem Umstand begründet, daß über die photoelektrischen Erscheinungen im Gebiet der kurzen Wellen bisher

sehr wenig zuverlässige experimentelle Daten vorliegen. Insbesondere ist es wegen des oben schon erwähnten Versagens der bolometrischen und thermoelektrischen Methoden im Vakuumgebiet bisher nicht möglich gewesen, für irgendwelche Metalle spektrale Energieverteilungskurven des photoelektrischen Effektes unterhalb von etwa 1800 Å zu erhalten. Da somit weder das photoelektrische Verhalten der verschiedenen Metalle im Gebiet der kurzen Wellen genau bekannt ist, noch überhaupt eine einwandfreie Möglichkeit besteht, auf Grund photoelektrischer Messungen im Vakuumgebiet eindeutig auf die Größe der Strahlungsenergie zu schließen, scheidet auch die photoelektrische Methode als allgemein anwendbares Meßverfahren bei vakuumspektroskopischen Untersuchungen aus. Es bleibt daher, sowohl was den Nachweis und die Aufnahme von kurzwelligen Spektren, als auch was quantitative Intensitätsmessungen anlangt, auch heute noch die photographische Methode das wichtigste und zuverlässigste Mittel zum Nachweis und zur Untersuchung aller extrem kurzwelligen Lichtwirkungen. Über die Ergebnisse und die Methoden der Photographie im Vakuumultraviolett wird in dem folgenden Absatz ausführlicher zu berichten sein.

2. **Die Photographie im kurzwelligen Ultraviolett.** Gewöhnliche photographische Platten sind, wie schon eingangs erwähnt wurde, wegen der bei etwa 2400 Å einsetzenden, bei 1850 Å bereits vollständigen Lichtabsorption durch die in normaler Bromsilberemulsion enthaltene Bindegelatine, im Gebiet des Vakuumultravioletts nicht zu verwenden. Zwei grundsätzlich verschiedene Wege, die beide mit Erfolg beschritten worden sind, stehen zur Vermeidung dieser Schwierigkeit zur Verfügung. Einmal kann man nach dem Vorgang von V. Schumann aus einer besonders gelatinearmen Emulsion hergestellte Platten benutzen. Diese Schumannplatten sind bis heute das wichtigste und empfindlichste Mittel zur Untersuchung kurzwelliger Spektren geblieben. Über die Herstellung und den Gebrauch dieser Platten wird im folgenden noch ausführlicher die Rede sein. Daneben hat man verschiedentlich versucht, nach einem erstmalig von V. Henri vorgeschlagenen Verfahren gewöhnliche Platten für kurzwellige Strahlung dadurch zu sensibilisieren, daß man die Oberfläche der Platten mit einer unter der Einwirkung der kurzwelligen Strahlung in langwelligem Licht fluoreszierenden Substanz, wie bei-

spielsweise einer dünnen Ölschicht, überzieht. Im Gebiet der Vakuumspektroskopie ist dieses Verfahren erstmalig von J. Duclaux und P. Jeantet (225, 226) und kurz danach auch von Th. Lyman (229) erprobt worden. Nach G. R. Harrison (227, 228) sind dunkle, schon im sichtbaren Licht stark fluoreszierende Maschinenöle zur Herstellung von für das Vakuumultraviolett brauchbaren ölsensibilisierten Platten am besten geeignet. Man verteilt das Öl mittels eines Wattebausches in möglichst dünner und gleichmäßiger Schicht auf der photographischen Platte, die man anschließend gleich benutzt. Nach der Belichtung wird die Ölschicht in einer Acetonlösung wieder abgewaschen, worauf man die Platte in der üblichen Weise entwickeln und fixieren kann. Nach Untersuchungen von G. Rathenau (230) können derartige mit Öl sensibilisierte Platten bis zur Wellenlänge von etwa 1600 Å herab ohne große Einbuße an Empfindlichkeit an Stelle von Schumannplatten benutzt werden. Die Verwendung von gewöhnlichen, in der beschriebenen Weise mit Öl sensibilisierten Platten im Schumanngebiet hat vor der Benutzung von Schumannplatten den grundsätzlichen Vorteil, daß eine einfache photometrische Auswertung der Aufnahmen möglich ist, was bei Schumannplatten wegen der erheblichen Größe des Plattenkornes derselben nicht in gleicher Weise geschehen kann. Die Frage der Intensitätsmessung im Schumanngebiet mit Hilfe derartiger ölsensibilisierter Platten wurde eingehend diskutiert von G. R. Harrison und Ph. A. Leighton (231). Da das bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht in der Sensibilisierungsschicht ausgelöste Fluoreszenzlicht nur einen schmalen, praktisch als monochromatisch anzusehenden Spektralbereich umfaßt, ergibt sich somit ohne Kenntnis der spektralen Empfindlichkeitskurve der photographischen Platte eine Möglichkeit zum quantitativen Intensitätsvergleich heterochromatischer Strahlungen im Schumanngebiet. A. J. Allen und R. Franklin (232) untersuchten in diesem Zusammenhang die Eignung verschiedener aminosäurehaltiger Sensibilisatoren für das Schumanngebiet, sowie auch Verbindungen aus der Reihe der Sulfosäuren der Naphthaline (233) und fanden in der Tat verschiedene derartige Stoffe, bei denen unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßnahmen bei der Herstellung der Sensibilisierungsschichten die Zahl der ausgelösten Fluoreszenzquanten der Anzahl der auslösenden kurzwelligen Quanten exakt proportional ist.

Inwieweit diese Versuche allerdings zu einer praktisch brauchbaren quantitativen Methode der Messung kurzwelliger Lichtintensitäten ausgestaltet werden können, steht bisher noch aus. Bei den nach der oben beschriebenen Methode hergestellten ölsensibilisierten Platten kann unter Umständen eine zu dicke bzw. eine ungleichmäßige Verteilung der Ölschicht die Schärfe der erhaltenen Spektrallinien beeinträchtigen. A. Christopher und G. Beach (234) empfehlen daher, das Aufbringen der Ölschicht durch Übergießen der Platte mit einer filtrierten Lösung von 5 g Vaseline in 1 Liter Petroläther vorzunehmen. Die so hergestellten Schichten sind sehr dünn und gleichmäßig. Insbesondere kann man bei der Dünne derartiger Schichten die Platten dann gleich ohne vorheriges Abwaschen der Sensibilisierungsschicht entwickeln. Im Interesse der oben schon erwähnten Orthochromasie der sensibilisierten Platten wäre es günstig, wenn bereits in einer sehr dünnen Schicht des Sensibilisators alles einfallende Licht absorbiert und in Fluoreszenzlicht umgewandelt werden könnte. Nach eingehenden diesbezüglichen Untersuchungen von G. Rathenau (230) zeigen derartige Platten jedoch stets ein Überwiegen der Empfindlichkeit im langwelligen und sichtbaren Spektralgebiet. Diese unter Umständen bei Aufnahme der höheren Ordnungen kurzwelliger Linien und Vergleich derselben mit langwelligen Linien störende Eigenschaft der sensibilisierten Platten wird naturgemäß am wenigsten hervortreten bei Benutzung der schon erwähnten dunklen Öle, die bereits bei langen Wellen stark fluoreszieren. G. Rathenau (230) wendet außerdem noch den folgenden Kunstgriff an. Die Platte wird zunächst in einer Lösung eines für das Fluoreszenzlicht selektiv durchlässigen, das andere langwellige Licht aber stark absorbierenden Farbstoffes gebadet und danach erst mit dem Sensibilisierungsöl behandelt. In den letzten Jahren sind ferner verschiedentlich auch bereits gebrauchsfertige sensibilisierte Platten für das Schumanngebiet in den Handel gekommen. Beispielsweise werden so von der Firma Agfa derartige für die Untersuchung des langwelligen Schumanngebietes sehr geeignete Platten hergestellt. Einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten dieser Platten, sowie nähere Angaben über ihre spektrale Empfindlichkeit gibt H. Arens in mehreren diesbezüglichen Arbeiten (235, 236). Ein anscheinend ebenfalls sehr brauchbares Verfahren zur Sensibilisierung gewöhn-

licher Platten für das langwellige Schumanngebiet ist vor kurzem auch von J. Terrien (237) angegeben worden. Als Sensibilisator dient eine 20%ige wässerige Lösung von Natriumsalizylat, in der die Platten vor dem Gebrauch kurz gebadet werden. Die kurzwellige Empfindlichkeitsgrenze dieser Platten liegt ebenso wie die der vorbesprochenen bei etwa 1600 Å. In dem Grenzgebiet zwischen 2000 und 1800 Å soll ihre Empfindlichkeit die normaler Schumannplatten sogar noch etwas übertreffen.

Trotz der genannten, in der Herstellung sensibilisierter Platten heute schon erzielten Fortschritte bleibt jedoch der Schumannplatte noch immer ihre Überlegenheit bei der Untersuchung kurzwelliger Spektren. Wie schon gesagt wurde, ist die Schumannplatte in dem Gebiet zwischen 1700 und 1800 Å den verschiedenen obengenannten sensibilisierten Platten bereits an Empfindlichkeit überlegen. In dem eigentlichen Arbeitsgebiet der Vakuumspektroskopie, zwischen 1600 und etwa 500 Å, sind bisher überhaupt nur mit Hilfe der Schumannplatte brauchbare Aufnahmen erhalten worden. Unterhalb von 500 Å können dann in zunehmendem Maße wieder andere, speziell für die Zwecke der Untersuchung ultraweicher Röntgenstrahlen hergestellte Spezialplatten verwendet werden, doch erweist sich beispielsweise aus einer eingehenden diesbezüglichen Untersuchung von M. Söderman (238), daß auch in dem Übergangsgebiet zwischen 500 und 50 Å die Schumannplatte wesentlich empfindlicher ist als andere Plattensorten. Zur Untersuchung des kurzwelligeren Gebietes von etwa 300 Å an abwärts können so neben der Schumannplatte eventuell auch die Agfa-Andresaplatte und die Imperial-Eclipseplatte in Frage kommen, doch sind dann zur Erzielung gut durchexponierter Spektren auf das Mehrfache erhöhte Belichtungszeiten erforderlich. Beiläufig mag erwähnt sein, daß auch bei der photographischen Registrierung von Korpuskularstrahlen (Aufnahmen mit Massenspektrographen) Schumannplatten wesentlich bessere Resultate ergeben als gewöhnliche Platten. Ebenso fand O. Meier (239), daß gewöhnliche Platten nur durch Elektronen von mehr als 25 Volt Geschwindigkeit geschwärzt werden, während Schumannplatten noch auf 5-Volt-Elektronen gut ansprechen. Diese erhebliche Empfindlichkeit der Schumannplatten gegenüber langsamen Elektronen und Ionen kann bei vakuumspektroskopischen Untersuchungen leicht eine sehr störende Schleier-

bildung bewirken. Gelangen so langsame Elektronen aus dem Entladungsgefäß durch den Spalt in den Spektrographen, so kann man nach J. Stark, R. Frerichs und H. Bomke (202) mit Hilfe eines kleinen, außen neben dem Spektrographen angebrachten Magneten die Elektronen leicht auf die Seitenwände des Spektrographengefäßes abbiegen und dadurch von der Platte fernhalten. Nach Untersuchungen von W. Wien (240) können ferner störende, nicht durch Elektronen bewirkte Schleierbildungen bei Verwendung von Kanalstrahlen auftreten. Da die Schleierbildung nicht vorhanden war, wenn statt der Wasserstoffkanalstrahlen das Leuchten der positiven Säule einer gewöhnlichen Wasserstoffentladung benutzt wurde, kann es sich dabei nicht um eine etwa durch das kurzwellige Licht im Restgas des Spektrographen erregte Fluoreszenzstrahlung oder Streustrahlung handeln. Die Erscheinung tritt ferner nur bei Anwendung von Wasserstoff- und von Sauerstoffkanalstrahlen, nicht aber bei Stickstoffkanalstrahlen auf. Daraus sowie aus einer gewissen Druckabhängigkeit des Effektes kann, wie von Wien ausführlicher dargelegt wird, vielmehr auf die Wirkung atomaren Wasserstoffs bzw. atomaren Sauerstoffs geschlossen werden. Im übrigen scheint die Erscheinung auch sehr von der Apparatanordnung abhängig zu sein, da sie beispielsweise bei den schon erwähnten Untersuchungen von R. Frerichs und H. Bomke (201, 202) über den Starkeffekt der Lymanserie in keiner Weise störend in Erscheinung trat.

Für die Herstellung der Schumannplatten haben sich nach allen langjährigen Erfahrungen, die die Vakuumspektroskopie seitdem gesammelt hat, noch immer die von V. Schumann angegebenen Originalvorschriften am besten bewährt. Die ersten diesbezüglichen Angaben veröffentlichte Schumann bereits 1893 (241, 242). Später, 1901, gab er das nur in technischen Einzelheiten etwas veränderte Verfahren an, nach dem man auch heute noch am besten die Platten herstellt (243). Man benutzt als Ausgangsprodukt eine möglichst silberreiche Bromsilberemulsion, die man nach gründlichem vorherigen Auswaschen in großem Wasserüberschuß auflöst und nach Filtrieren dann auf die Platten gießt. Bei der Herstellung der Lösung verfährt man im näheren folgendermaßen: Man stellt in je einer Kochflasche eine Lösung von 9,0 g KBr, 4,5 g Gelatine (Schumann empfiehlt besonders

die Sorte „Nelson I") in 60 ccm destilliertem Wasser und eine Lösung von 11,25 g $AgNO_3$ in 60 ccm destilliertem Wasser her. Nach etwa 20 Minuten, nachdem die Gelatine genügend gequollen ist, werden die Flaschen mit den beiden Lösungen auf dem Wasserbade auf etwa 50—60° C erhitzt. Nachdem die Gelatine geschmolzen ist, wird, nunmehr bei rotem Dunkelkammerlicht, die Silberlösung in kleinen Portionen bzw. in dünnem Strahl in die Gelatinelösung gegeben (nicht umgekehrt!). Nach kurzem, kräftigem Durchschütteln der Lösung wird dieselbe eine halbe Stunde lang im Wasserbad bei 50—60° C gehalten und darauf vorsichtig, damit die auf dem Boden der Flasche abgelagerten größeren Bromsilberklumpen nicht mitgehen, in eine flache Glasschale gegossen. Man läßt die Schale während mehrerer Stunden im Kalten stehen, am besten bei einer Temperatur von nicht mehr als 4° C, bis die Emulsion erstarrt ist. Die feste Emulsion wird (naturgemäß immer bei rotem Licht!) in kleine Stücke zerschnitten, die in einem Mullbeutel 2—3 Stunden lang in fließendes Leitungswasser gehängt werden, damit die löslichen Salze (KBr, $KNO_3$) herausgewaschen werden. Der Beutel wird danach in ein 950 ccm auf 55° C erhitztes Wasser enthaltendes Becherglas gehängt, worin die Emulsion rasch schmilzt. Nach tüchtigem Umrühren wird die Flüssigkeit dann in flache Schalen (Flüssigkeitshöhe einige Zentimeter) geschüttet. Nach etwa $^3/_4$ Stunde haben sich die größeren Bromsilberkörner am Boden abgesetzt und man kann jetzt die Lösung, die man zweckmäßig noch einige Male durch Glaswolle filtriert, zum Begießen der Platten benutzen. Die zu begießenden Platten müssen vorher sorgfältig mit verdünnter Salpetersäure und mit destilliertem Wasser gereinigt werden. Nachdem man sie mit einem sauberen Tuch abgetrocknet hat, werden die Platten auf einem genau nivellierten Tisch begossen. Wichtig ist dabei, daß die Platten an den Rändern keinen scharfen Grat haben, da andernfalls die aufgegossene Lösung leicht wieder abfließt. Eventuell muß man daher die Schnittkanten der Glasplatten vorher mit Schmirgelpapier abstumpfen. Nachdem die begossenen Platten 3—4 Stunden gelegen haben, kann man die überschüssige Lösung wieder abgießen und die Platten in einem Trockenschrank oder auch an der freien Luft zum Trocknen aufstellen. Die Lufttemperatur in der Dunkelkammer soll dabei etwa 18—20° C betragen. Die Platten trocknen

dann in ungefähr 1 Stunde vollkommen. Luftzug ist dabei zu vermeiden, da sonst leicht Trockenzonen in der sedimentierten Schicht entstehen. Die bei der Herstellung der Platten benutzten Glasplatten dürfen nicht dicker als etwa 0,3—0,5 mm sein, da man andernfalls die Platten nicht ohne Bruchgefahr in die entsprechend dem Rowlandkreise gekrümmte Kassette einlegen kann. Zweckmäßig begießt man gleich größere Platten, etwa von einem Format von 25 × 30 cm, und schneidet von diesen Platten später jeweils die benötigten Plattenstreifen ab. Zur Orientierung über die zulässige Plattendicke sei erwähnt, daß bei einem Krümmungsradius der Kassette von 50 cm eine 0,3 mm dicke Platte leicht über eine Länge von 20 cm gebogen werden kann. Bei Verwendung längerer Platten oder stärkerer Krümmungsradien müssen eventuell Glasplatten von nur 0,1 mm Dicke verwendet werden. Frisch hergestellte Schumannplatten zeigen nur eine geringe Empfindlichkeit, doch steigt dieselbe sehr erheblich, wenn man die Platten einige Monate lagern läßt. Gut aufbewahrte Schumannplatten können mehrere Jahre haltbar bleiben, allerdings nimmt die Empfindlichkeit sehr alter Platten wieder etwas ab und dieselben neigen auch meistens zu Schleierbildung. Zweckmäßig bewahrt man die Platten in schwarzes Papier eingewickelt in Pappkästen auf. Schädlich ist die Lagerung in Weißblechbehältern, da infolge einer chemischen Einwirkung des Zinns die Platten verschleiern. Bemerkenswert groß ist die Unempfindlichkeit der Schumannplatten gegenüber vielen Chemikalien. Beispielsweise greifen so weder konzentrierte Schwefelsäure noch Salzsäure, rauchende Salpetersäure usw. das latente oder das bereits entwickelte Bild nennenswert an. Eine bei gewissen Untersuchungen, z. B. bei Intensitätsmessungen, störende Eigenschaft der Schumannplatten ist die im Vergleich zu gewöhnlichen Platten sehr erhebliche Korngröße der Schicht. Versucht man Platten mit feinerem Korn herzustellen, so gelingt es nicht, eine genügende Empfindlichkeit zu erzielen, während andererseits Platten mit sehr grobem Korn zwar höchste Empfindlichkeit besitzen, aber auch leicht spontane Schleierbildung zeigen. Die jeweils günstigsten Werte von Korngröße, Schleierfreiheit und Plattenempfindlichkeit müssen eventuell durch genaue Versuche ermittelt werden, doch ergeben die eben angegebenen Herstellungsvorschriften bereits Platten mit sehr

guten allgemeinen Eigenschaften, die für die meisten vakuumspektroskopischen Verwendungszwecke genügen werden. Naturgemäß hängen die photographischen Eigenschaften der Schumannplatten außer von der Herstellung selbst auch in erheblichem Maße von der durch die Art der Lagerung bedingten Nachreifung des Plattenkornes ab. Insbesondere bewirkt Lagerung bei erhöhter Temperatur stets eine beträchtliche Zunahme der Empfindlichkeit, aber auch der Neigung zur Schleierbildung. Sehr empfindliche, noch genügend schleierfreie Platten kann man nach Th. Lyman [(1), Seite 153] erhalten, wenn man das Begießen der Platten statt bei etwa 20° C bei einer Temperatur von 30° C vornimmt. Sehr gute Schumannplatten, die mit Vorteil bei allen vakuumspektroskopischen Untersuchungen verwendet werden können, werden seit einigen Jahren in England von der Firma Hilger (London, Gowerstreet), in Deutschland von den Agfa-Werken (Wolfen bei Bitterfeld) hergestellt. Ein erheblicher Nachteil der gewöhnlichen Schumannplatten ist die geringe mechanische Stabilität ihrer photographischen Schicht, die infolge des geringen Gehaltes an Bindegelatine bereits bei der leichtesten Berührung verletzt bzw. ganz abgekratzt wird. Aus diesem Grunde muß beispielsweise auch das Zuschneiden der fertigen Platten mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden, zumal da außerdem die dünnen Glasplatten beim Schneiden leicht springen. Am besten schneidet man die Platten mit Hilfe einer hölzernen Schablone und benutzt zum Ritzen des Glases einen feinen Schreibdiamanten. Die Platten werden dabei mit der Schicht nach unten vorsichtig auf einen glatten, weißen Papierbogen gelegt und auf der Rückseite geschnitten. J. J. Hopfield und E. T. S. Appleyard (244) haben neuerdings eine Methode zur Herstellung von mechanisch widerstandsfähigeren Schumannplatten angegeben. Man nimmt zu diesem Zweck gewöhnliche unbelichtete photographische Platten oder Filme und fixiert dieselben ohne vorherige Entwicklung im Dunkeln. Nach anschließendem 8—10stündigen Wässern werden die Platten mit destilliertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet und darauf nach den oben bereits angegebenen Schumannschen Originalvorschriften begossen. H. P. Knauss und R. V. Zumstein (245) haben in ähnlicher Weise kürzlich Platten hergestellt, bei denen die Schumannemulsion auf völlig unbelichtete und

unvorbehandelte gewöhnliche Platten bzw. Filme aufgegossen wurde. Derartige Platten haben den für manche Untersuchungen bedeutungsvollen Vorteil, für das gesamte Spektralgebiet vom Sichtbaren bis zu den kürzesten Vakuumwellenlängen eine optimale Empfindlichkeit zu besitzen, was beispielsweise beim Anschluß der höheren Gitterordnungen kurzwelliger Linien an schwache langwellige Standardlinien von Nutzen sein kann. Schließlich sei noch ein erstmalig von F. W. Aston (246) angegebenes Verfahren erwähnt, das erlaubt, mit einfachsten Mitteln durch chemisches Herauslösen der Bindegelatine aus gewöhnlichen photographischen Platten brauchbare Schumannplatten herzustellen. Die Platten werden zu diesem Zweck in verdünnter Schwefelsäure (z. B. Akkumulatorensäure von der Dichte 1,225, die man mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) bei Zimmertemperatur (nicht unter 16° C) in horizontaler Lage 12 Stunden lang, am besten über Nacht bei völliger Ruhe, in der Dunkelkammer gebadet. Anschließend werden die Platten noch 1 Stunde gewässert, getrocknet und dann wie gewöhnliche Schumannplatten benutzt.

Zur Entwicklung von Schumannplatten sind in der Literatur die verschiedensten Entwickler angegeben. Als allgemeine Richtlinie gilt, daß man mäßig verdünnte, kalte Entwickler verwenden soll. Gute Resultate ergeben beispielsweise Metol sowie auch Rodinal. Von den Firmen, die fertige Schumannplatten liefern, werden zudem meist besondere, für die jeweiligen Platten besonders geeignete Entwickler empfohlen. Einen für alle Sorten von Schumannplatten sehr geeigneten Entwickler hat bereits V. Schumann (243) angegeben. Man verwendet danach gleiche Teile einer Lösung von 100 g schwefelsaurem kristallisierten Soda, 14 g Pyrogallol und 6 Tropfen Schwefelsäure in 500 ccm Wasser, sowie einer Lösung von 50 g kristallisiertem kohlensauren Natron in ebenfalls 500 ccm Wasser. Th. Lyman [(1) Seite 154] benutzte den folgenden Entwickler: Lösung A: 1000 Teile Wasser, 7,5 Teile Kaliummetabisulfit, 15 Teile Ortol; Lösung B: 1000 Teile Wasser, 60 Teile Kaliumkarbonat, 180 Teile kristallisiertes Natriumsulfit. Zum Entwickeln werden 15 Teile von Lösung A und 30 Teile von Lösung B mit 20 Teilen Wasser gemischt. Einen anderen Entwickler, der u. a. bei den vakuumspektroskopischen Arbeiten in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt viel benutzt wurde, stellt man nach Angaben der Firma Hilger in folgender Weise

her: 1 g Metol, 4 g Hydrochinon, 40 g Natriumsulfit (krist.), 40 g Natriumkarbonat (krist.), 5 g Bromkalium werden in 1000 ccm Wasser gelöst. Dieser Entwickler arbeitet sehr gut bei einer Temperatur von 16—18$^0$ bei einer Entwicklungsdauer von 30 bis 45 Sekunden. Die in einer braunen Glasflasche aufzubewahrende Lösung ist sehr lange haltbar und kann nach Benutzung zur Wiederverwendung in die Vorratsflasche zurückgegossen werden. Die Entwicklertemperatur ist, wie schon betont wurde, von großer Bedeutung. Platten, die leicht zu Schleierbildung neigen, entwickelt man nach Th. Lyman [(1), Seite 154] bzw. auch nach I. S. Bowen (32) in einem auf Eis gekühlten Entwickler von nur 3—4$^0$ C. Die Entwicklungsdauer beträgt dann 2—3 Minuten. Unter Umständen ist auch Zusatz von einigen Tropfen einer 10$^0/_0$igen wässerigen KBr-Lösung zu dem Entwickler zur Verhinderung der Schleierbildung bei sehr alten Platten ausreichend. Zum Fixieren der Platten benutzt man am besten ein normales neutrales Fixierbad. Wegen des Fehlens der Bindegelatine fixieren die Platten sehr schnell, etwa in 1 Minute. Nach kurzem Wässern werden die Platten dann mit destilliertem Wasser abgespült und getrocknet. Fertige Aufnahmen werden wegen der mechanischen Empfindlichkeit der Schicht am besten mit der Schichtseite nach unten mit einem Stückchen Klebwachs auf Glasplatten aufgeklebt und in dieser Form aufbewahrt.

# C. Ergebnisse der Vakuumspektroskopie

## I. Atomspektren

**1. Allgemeines über Darstellung und Gesetzmäßigkeiten der kurzwelligen Atomspektren** (Termdarstellung, Elektronenkonfiguration, Kopplungsverhältnisse, Auswahlregeln, Seriendarstellung usw.).

Bei der Fülle der heute bereits vorliegenden vakuumspektroskopischen Arbeiten ist es im Rahmen dieser Darstellung naturgemäß nicht möglich, die einzelnen Arbeiten ausführlich zu behandeln. Es können vielmehr nur die wichtigsten Ergebnisse und Gesetzmäßigkeiten behandelt und die allgemeinen Grundzüge der in den Einzelfällen jeweils zu erwartenden Erscheinungen betrachtet werden. Zur Orientierung in den Einzelfällen muß auf die Originalliteratur verwiesen werden, deren leichte

Auffindung durch zweckdienliche Literaturzusammenstellungen erleichtert wird. Aus dieser Lage ergibt sich, daß diejenigen Beobachtungen und Erscheinungen, die bisher noch nicht im Rahmen übersichtlicher Theorien und unter zweckmäßigen physikalischen Gesichtspunkten behandelt werden können, wie beispielsweise Beobachtungen über die optischen Eigenschaften fester Stoffe, über Fluoreszenz- und Lumineszenzerscheinungen von Kristallen usw., in dieser Darstellung nur eine kurze gelegentliche Erwähnung finden. Ebenso werden die Ergebnisse der Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen nicht behandelt, da dieses Gebiet in den modernen Darstellungen über die Spektroskopie der Röntgenstrahlen bereits verschiedentlich eingehend behandelt ist [z. B. M. Siegbahn, „Spektroskopie der Röntgenstrahlen" (22)]. Die Untersuchungsmethoden wie die zur Untersuchung gelangenden Probleme sind zudem bei der spektroskopischen Untersuchung der ultraweichen Röntgenstrahlen wesentlich andere als bei der optischen Vakuumspektroskopie, so daß eine gründliche Darstellung derselben eine eigene ausführliche Monographie erfordern würde. In der vorliegenden Darstellung werden in der Hauptsache daher nur die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung der kurzwelligen Spektren der Atome und Moleküle diskutiert werden, die ja auch das eigentliche und hauptsächliche Arbeitsgebiet der vakuumspektroskopischen Forschung darstellt.

Wie bereits in der Einleitung und ausführlicher in dem zweiten Teil dieser Darstellung ausgeführt worden ist, bereitet es heute keine Schwierigkeiten, sämtliche in Frage kommenden kurzwelligen Atom- und Ionenspektren lichtstark zu erzeugen. Es erscheint infolgedessen am zweckmäßigsten, bei der Behandlung der kurzwelligen Spektren, statt entsprechend den teilweise unterschiedlichen technischen Methoden zur Anregung der verschiedenen Spektren, Bogenspektren, niedere und höhere Funkenspektren gesondert zu behandeln, die allgemeinen spektroskopischen Gesetzmäßigkeiten zugrunde zu legen, auf deren Basis eine einheitliche Behandlung der kurzwelligen Spektren der verschiedenen Atome und Ionen geschehen kann. Diese Art der Darstellung ist um so empfehlenswerter, als die systematische Darstellung und die atomtheoretische Deutung der spektroskopischen Erfahrungstatsachen bereits weitgehend gesichert und abgeschlossen ist. Im

Zuge der hier gewählten Darstellungsart sind die allgemeinwichtigen spektroskopischen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere naturgemäß die bei Untersuchung vakuumspektroskopischer Fragen bedeutsamen, kurz aufgeführt, doch sei wegen vieler näherer Einzelheiten und insbesondere wegen der tieferen theoretischen Zusammenhänge auf die angegebenen ausführlichen Werke über die Theorie des Atombaus und der optischen Spektren verwiesen. Außer den Darstellungen in den verschiedenen Hand- und Lehrbüchern [beispielsweise so der Darstellung von R. Frerichs, „Analyse und Bau der Linienspektren" im Geiger-Scheelschen Handbuch der Physik (247)] seien an wichtigen zusammenfassenden Werken genannt: F. Hund, „Linienspektren und periodisches System" (248), W. Grotrian, „Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen" (249), E. Back und A. Landé, „Zeemaneffekt und Multiplettstruktur" (250), F. Paschen, „Serienspektren" (619), E. C. C. Baly, „Spectroscopy" (251), L. Pauling und S. Goudsmit, „The Structure of Line Spectra" (252), H. E. White, „Introduction to Atomic Spectra" (253), A. E. Ruark und H. C. Urey, „Atoms, Moleculs and Quanta" (254), sowie schließlich auch das neuerdings erschienene, auch als Einführung in die Grundlagen sehr geeignete Werk von G. Herzberg, „Atomspektren und Atomstruktur" (255).

Die Schwingungszahl einer jeden Spektrallinie läßt sich bekanntlich als Differenz zweier Terme $T_1$ und $T_2$ darstellen, wobei die beiden Terme ein direktes Maß für den Energiezustand des Atoms vor und nach der Emission der betreffenden Spektrallinie sind. Da die Energiezustände des Atoms dabei nur bis auf eine additive Konstante festgelegt sind, ist es möglich, in jedem Fall die zweckentsprechendste Normierung der Termwerte frei zu wählen. Im allgemeinen pflegt man, wenn man die Termenergie in Wellenzahlen ($cm^{-1}$) mißt, die jeweilige Ionisierungsgrenze als Nullwert anzusetzen, so daß dann der Grundzustand des Atoms bzw. Ions den größten Termwert aufweist. Mißt man andererseits die Termenergie in Volt, so wird man sinnvollerweise vom Grundzustand ausgehen, da dann beispielsweise im Elektronenstoßversuch die benutzte Elektronenbeschleunigungsspannung direkt die Anregungsspannung des betrachteten Termes darstellt. Die Analyse eines Atomspektrums besteht im wesentlichen darin, die

den einzelnen Spektrallinien zugehörenden Terme aufzufinden und diese Terme zu der Elektronenkonfiguration des Atoms bzw. Ions in Beziehung zu setzen. Zur eindeutigen Charakterisierung der Elektronenkonfiguration eines Atoms genügt die Angabe der den verschiedenen Elektronen des Atoms zugeordneten Haupt- und Nebenquantenzahlen. Die Hauptquantenzahl $n$ ist dabei in erster Näherung ein Maß für die Energie des Elektrons, während die Nebenquantenzahl $l$ den Bahndrehimpuls des Elektrons angibt. Sowohl Haupt- wie Nebenquantenzahl können nur ganzer Zahlenwerte fähig sein, und zwar muß, während $n$ jeden beliebigen Wert annehmen kann, $l$ stets mindestens um eins kleiner sein als der zugehörende Wert von $n$. Statt jeweils die Zahlenwerte der Nebenquantenzahlen anzugeben, pflegt man dieselben zur leichteren Unterscheidung von den Werten der Hauptquantenzahlen durch kleine lateinische Buchstaben auszudrücken, dergestalt, daß die Symbole $s, p, d, f$ . . . den Nebenquantenzahlen 0, 1, 2, 3 . . . entsprechen. Das Symbol $3p$ bedeutet demnach beispielsweise ein Elektron in einer Konfiguration, die durch den Hauptquantenzahlenwert 3 und den Nebenquantenzahlenwert 1 bestimmt ist. Entsprechend ergeben sich für die anderen Werte von $n$ und $l$ die in der Tabelle VII angeführten symbolischen Bezeichnungen:

Tabelle VII

| Nebenquantenzahl . . . . | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | . . . |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Konfiguration . . . . . . | $1s$ | $2p$ | $3d$ | $4f$ | $5g$ | . . . |
| | $2s$ | $3p$ | $4d$ | $5f$ | $6g$ | . . . |
| | $3s$ | $4p$ | $5d$ | $6f$ | $7g$ | . . . |
| | . . . | . . . | . . . | . . . | . . . | . . . |

Elektronen, die sich nur hinsichtlich der Nebenquantenzahl unterscheiden, gehören derselben Hauptgruppe oder, wie man vor allem in der Röntgenspektroskopie häufig auch sagt, derselben Elektronenschale an und unterscheiden sich nach dem oben über die Bedeutung der Hauptquantenzahl $n$ Gesagten im allgemeinen nur wenig in ihrer Energie. Die Anzahl der in einer Schale, d. h. also bei gleichem Wert der Hauptquantenzahl möglichen Elektronen wird durch das Paulische Prinzip beschränkt, aus dem sich die maximale Zahl der in einer Schale mit der Hauptquantenzahl $n$ befindlichen Elektronen zu $2\,n^2$ ergibt. Wie sich

nämlich zeigt, sind zur genauen und eindeutigen Charakterisierung eines Elektrons außer den beiden bereits genannten Quantenzahlen $n$ und $l$ noch zwei weitere Quantenzahlen notwendig. Nach der bekannten Hypothese von Uhlenbeck und Goudsmit ist jedem Elektron ein Eigendrehimpuls mit einer Spinquantenzahl $s = {}^1/_2$ zugeordnet, der zu dem durch die Nebenquantenzahl $l$ gemessenen Bahndrehimpuls vektoriell addiert werden muß. Man erhält so die den Gesamtdrehimpuls des Elektrons charakterisierende dritte Quantenzahl $j$. Bringt man das Atom in ein schwaches Magnetfeld, so kann der durch $j$ dargestellte Gesamtimpulsvektor nur bestimmte, in bezug auf die Richtung des Magnetfeldes gequantelte Lagen annehmen, die durch die vierte, als magnetische Quantenzahl $m$ bezeichnete Quantenzahl bestimmt werden. Eine gewisse, für die hier in Rede stehende Anwendung des Paulischen Prinzips allerdings unwichtige Abweichung tritt ein, wenn das äußere magnetische Feld sehr stark wird und seine Einwirkung die Wechselwirkung zwischen dem Bahnimpulsvektor $l$ und dem Spinvektor $s$ des Elektrons überwiegt. In diesem Fall kommt es nicht zur Ausbildung eines Gesamtdrehimpulses $j$, sondern es stellen sich die Vektoren $l$ und $s$ jeder für sich gequantelt auf die Richtung des Magnetfeldes ein. Die Elektronenkonfiguration wird dann sinngemäß durch die vier Quantenzahlen $n$, $l$, $l_m$ und $s_m$ gekennzeichnet. Das Paulische Prinzip besagt bekanntlich im besonderen, daß es in einem Atom nie zwei Elektronen geben kann, die sich in bezug auf alle vier erwähnten Quantenzahlen gleichen. Es ergibt sich daraus, daß die Anzahl der Elektronen, die gleiche Werte von Haupt- und Nebenquantenzahl haben, nicht mehr als höchstens $2\,(2\,l + 1)$ betragen kann. Man bezeichnet derartige Elektronen, die sich also nur hinsichtlich der Orientierung ihres Spinvektors unterscheiden, nach Pauli auch als äquivalente Elektronen. Auf Grund des Paulischen Prinzips ergibt sich sofort zwangsläufig die bekannte Bohrsche Tabelle für die Besetzungszahlen der Elektronenschalen für die verschiedenen Elemente des periodischen Systems, indem neuhinzukommende Elektronen nur solange in derselben Haupt- bzw. Untergruppe angelagert werden können, wie die aus den beiden angegebenen Beziehungen sich ergebenden maximalen Elektronenzahlen noch nicht erreicht sind. Kommen dann noch weitere Elektronen hinzu, so wird eine neue Haupt- bzw.

Untergruppe mit den nächst höheren Werten von $n$ und $l$ angefangen, so daß sich auf diese Weise die bekannte Periodizität der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente ergibt. Während das allgemeine Paulische Prinzip sich für das ganze periodische System als streng gültig erweist, ergeben sich im einzelnen für die schwereren Elemente, von der Ordnungszahl 19 ab, gewisse Komplikationen gegenüber dem hier angegebenen einfachsten Aufbauschema, indem dann unter Umständen die Auffüllung äußerer Schalen bereits stattfindet, ohne daß die darunterliegenden Schalen völlig abgeschlossen sind. Auf gewisse auch für die Vakuumspektroskopie wichtige, in diesen Fällen eintretende Abweichungen von den normalen spektroskopischen Gesetzmäßigkeiten wird in einem späteren Kapitel noch ausführlicher einzugehen sein. Im allgemeinen, vor allem bei den leichteren Elementen, gilt die Regel, daß der Grundzustand des Atoms, d. h. der Zustand mit der stabilsten und energetisch tiefsten Elektronenkonfiguration erreicht ist, wenn die Konfigurationen sämtlicher Elektronen des Atoms die kleinstmöglichen Werte von $n$ und $l$ aufweisen. In diesen Fällen ist die Elektronenkonfiguration des Atoms naturgemäß direkt auf Grund der Bohrschen Aufbautabelle gegeben, während man sonst die spektroskopischen Erfahrungstatsachen zur Ermittlung des Grundzustandes benötigt. Zwischen den verschiedenen in einem Atom möglichen Konfigurationen der Elektronen und den die verschiedenen Energiezustände des Atoms kennzeichnenden Termwerten bestehen naturgemäß gesetzmäßige Beziehungen, doch gehören im allgemeinen zu jeder Elektronenkonfiguration mehrere mögliche Termwerte. Die zur Charakterisierung dieser Terme dienenden Quantenzahlen können aus den bei Kenntnis der Elektronenkonfiguration gegebenen Quantenzahlen der verschiedenen Elektronen des Atoms nur unter Zugrundelegung gewisser Annahmen über die Kopplung der Wirkungen dieser einzelnen Elektronen abgeleitet werden. Der einfachste und am häufigsten, vor allem bei den leichteren Elementen meist vorkommende Fall liegt vor, wenn einerseits die Nebenquantenzahlen $l$ der einzelnen Elektronen des Atoms sich vektoriell zu einem resultierenden Vektor $L$ und andererseits die einzelnen Elektronenspinimpulse $s$ sich zu dem Gesamtspinimpuls $S$ zusammensetzen und der Gesamtdrehimpuls $J$ des Atoms dann

durch vektorielle Zusammensetzung von $L$ und $S$ gebildet wird. Man bezeichnet diese Art der Kopplung allgemein als Russell-Saunderssche Kopplung und benutzt zur Darstellung der Terme eine der oben angegebenen Darstellung der Elektronenkonfiguration analoge symbolische Bezeichnungsweise, indem man die verschiedenen Werte der resultierenden Nebenquantenzahl $L$ durch entsprechende große lateinische Buchstaben angibt. Sind die resultierende Nebenquantenzahl $L$ sowie der resultierende Elektronenspin $S$ gegeben, so können wegen der Möglichkeit einer vektoriellen Addition von $L$ und $S$ insgesamt $2S + 1$ verschiedene Werte von $J$ auftreten. Diese Mannigfaltigkeit der $J$-Werte bedingt die Multiplizität der Spektren. Insbesondere ist die Multiplizität eines Spektrums gegeben durch den Ausdruck

$$M = 2S + 1 \,.$$

In der erwähnten symbolischen Bezeichnungsweise stellt man einen Term dar, indem man die aus der Elektronenkonfiguration sich ergebende resultierende Nebenquantenzahl $L$ durch den entsprechenden großen lateinischen Buchstaben bezeichnet und die Multiplizität links oben als davorgesetzten Zahlenindex, die auch als innere Quantenzahl bezeichnete Quantenzahl $J$ des resultierenden Gesamtdrehimpulses des Atoms entsprechend als Zahlenindex rechts unten an das Buchstabensymbol anfügt. Der Wert der dem Term zuzuordnenden Hauptquantenzahl $n$ wird in derselben Weise wie bei Angabe einer Elektronenkonfiguration als Zahl vor das Termsymbol gesetzt. Beispielsweise bedeutet also nach dem Gesagten das Symbol $2\,{}^2P_{3/2}$ einen Term mit der Hauptquantenzahl 2, der Nebenquantenzahl 1, der Multiplizität 2 und der inneren Quantenzahl $^3/_2$. Für weitere Werte von $L$ und $S$ ergeben sich die in der nachstehenden Tabelle VIII angeführten Termsymbole:

Tabelle VIII

| $S$: | 0 | $^1/_2$ | 1 | $^3/_2$ | 2 ... |
|---|---|---|---|---|---|
| $L$: 0 | ${}^1S_0$ | ${}^2S_{1/2}$ | ${}^3S_1$ | ${}^4S_{3/2}$ | ${}^5S_2$ |
| 1 | ${}^1P_1$ | ${}^2P_{1/2,\,3/2}$ | ${}^3P_{0,\,1,\,2}$ | ${}^4P_{1/2,\,3/2,\,5/2}$ | ${}^5P_{1,\,2,\,3}$ |
| 2 | ${}^1D_2$ | ${}^2D_{3/2,\,5/2}$ | ${}^3D_{1,\,2,\,3}$ | ${}^4D_{1/2,\,3/2,\,5/2,\,7/2}$ | ${}^5D_{1,\,2,\,3,\,4}$ |

Für ein Atom mit nur einem einzigen Elektron sind nach dem Gesagten naturgemäß Elektronenkonfiguration und Termbezeich-

nung identisch. Da insbesondere der Spin des einzelnen Elektrons stets $^1/_2$ ist, ergibt sich, daß bei Einelektronensystemen immer ein Dublettspektrum auftreten muß. Handelt es sich um ein Zweielektronensystem, so erhält man die Quantenzahlen der entstehenden Terme am einfachsten durch vektorielles Hinzuaddieren der Quantenzahlen $l$ und $s$ des zweiten Elektrons. Da die beiden Elektronenspins parallel oder antiparallel eingestellt sein können, kann die resultierende Spinquantenzahl $S$ gleich null oder eins sein, d. h. man erhält Singulett- und Tripletterme. Da $S$ dort gleich null ist, sind für die Singuletterme die Werte von $L$ und $J$ identisch, während in dem Triplettsystem $L$ und $S$ vektoriell zu $J$ zusammengesetzt werden müssen. Es gibt also dort insgesamt drei Wertepaare von $J$ für jeden gegebenen Wert von $L$, nämlich $J = L + 1$, $J = L$ und $J = L - 1$. Durch schrittweise Erhöhung der Elektronenzahl und jeweilige Bildung der entsprechenden Vektoren $L$ und $S$ kann man leicht alle für eine gegebene Elektronenkonfiguration möglichen Terme erhalten. Wie in hier nicht näher zu begründender Weise aus dem Paulischen Auswahlprinzip folgt, fallen allerdings eine Anzahl der Terme, die man nach dem eben ausgeführten Verfahren ermittelt, aus. Beispielsweise ergibt sich so, daß jede abgeschlossene Untergruppe (Gruppe äquivalenter Elektronen) nur einen Term $^1S_0$ aufweisen kann, da sowohl der Gesamtspin wie auch der resultierende Bahnimpuls einer solchen abgeschlossenen Untergruppe, einerlei, ob es sich um eine $s^2$, $p^6$, $d^{10}$ . . . usw. -Gruppe handelt, stets null sein muß. Insbesondere ist also jede abgeschlossene Gruppe ohne Einfluß auf die Bildung der Terme und man hat daher bei deren Ableitung immer nur die Elektronenkonfiguration der noch nicht abgeschlossenen Gruppe zu berücksichtigen. Weiter besagt ein von W. Pauli (256) aufgestellter Satz, daß eine Untergruppe, in der eine Anzahl von Elektronen noch zum völligen Abschluß der Gruppe fehlt, sich im Hinblick auf die entstehenden Terme ebenso verhält wie eine Gruppe, in der nur jene noch fehlenden Elektronen enthalten wären. Es ergibt sich aus diesem Reziprozitätssatz, daß die Multiplizität mit der Zahl der Valenzelektronen zunächst ansteigen, bei weiterer Vermehrung derselben aber wieder abnehmen muß. In der nachstehenden Tabelle IX sind so beispielsweise die verschiedenen Terme, die sich auf Grund dieser Betrachtungen für die einzelnen Elektronen-

konfigurationen in der $L$-Schale (Hauptquantenzahl 2) ergeben, dargestellt:

Tabelle IX

[Nach B. Edlén (117), Seite 24]

| Konfigurationen | | | | Terme | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(1\,s^2)$, | $2\,p^6$, | $2\,s^2$, | $2\,s^2\;2\,p^6$ | $^1S$ | | |
| | | $2\,s$, | $2\,s\;\;2\,p^6$ | $^2S$ | | |
| $2\,p$, | $2\,p^5$, | $2\,s^2\;2\,p$, | $2\,s^2\;2\,p^5$ | | $^2P$ | |
| | | $2\,s\;\;2\,p$, | $2\,s\;\;2\,p^5$ | | $^1P\;\;^3P$ | |
| $2\,p^2$, | $2\,p^4$, | $2\,s^2\;2\,p^2$, | $2\,s^2\;2\,p^4$ | $^1S$ | $^3P$ | $^1D$ |
| | | $2\,s\;\;2\,p^2$, | $2\,s\;\;2\,p^4$ | $^2S$ | $^2P\;\;^4P$ | $^2D$ |
| $2\,p^3$, | | $2\,s^2\;2\,p^3$ | | $^4S$ | $^2P$ | $^2D$ |
| | | $2\,s\;\;2\,p^3$ | | $^3S\;\;^5S$ | $^1P\;\;^3P$ | $^1D\;\;^3D$ |

Es ergibt sich also beim Einelektronensystem ein System von Dublettermen, beim Zweielektronensystem je ein System von Singulett- und Triplettermen, entsprechend bei einem Atom mit drei Valenzelektronen ein System von Dublettermen und ein solches mit Quartettermen. Allgemein gilt, daß die Multiplizität $M = 2\,S + 1$ gerade ist bei ungerader Anzahl der Valenzelektronen und umgekehrt ungerade bei gerader Zahl derselben. Die höchste sich aus dieser Regel ergebende Multiplizität wird jedoch nicht immer erreicht. Der maximale Wert von $M$ wird erst erhalten, wenn die zugehörende resultierende Nebenquantenzahl $L$ des betreffenden Termes ihrem Betrage nach größer geworden ist als die resultierende Spinquantenzahl $S$. Beispielsweise sind also die $^2S$-Terme aus diesem Grunde einfach, da bei ihnen $L = 0$ ist und infolgedessen nur der eine Wert $J = {}^1/_2$ möglich ist. Die volle Multiplizität ist erst bei den Termen $^2P$ erreicht, indem dann die beiden Werte von $J$, $^1/_2$ und $^3/_2$, auftreten können. Solche Terme, die hinsichtlich ihrer Haupt- und Nebenquantenzahlen übereinstimmen und die sich nur durch die unterschiedliche vektorielle Zusammensetzung ihrer $L$- und $S$-Werte zur resultierenden inneren Quantenzahl $J$ unterscheiden, bilden jeweils ein Multiplett. Im besonderen sind, vor allem bei den leichteren Elementen, die verschiedenen Terme eines Multipletts in den meisten Fällen so beschaffen, daß die Terme mit den kleinsten $J$-Werten energetisch am tiefsten liegen und dementsprechend leichter angeregt werden können. In diesem Fall,

der meistens vorliegt, spricht man daher auch von normalen oder regelrechten Termen und nennt einen entsprechenden Term verkehrt, wenn umgekehrt die größeren $J$-Werte den tieferen energetischen Lagen entsprechen. Wie bereits erwähnt wurde, ergibt sich aus dem Paulischen Reziprozitätssatz, daß die Multiplizität der Elemente des periodischen Systems mit wachsender Zahl der Valenzelektronen bis zur Mitte der Periode jeweils zunimmt, danach aber wieder abnimmt, wie dies in der nachstehenden Tabelle X für die verschiedenen Spektren der beiden ersten großen Perioden dargestellt ist:

Tabelle X

[Nach R. Frerichs (247), Seite 323/324]

| Vertikalreihe | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | I | II | III |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Element . . | K 19 | Ca 20 | Sc 21 | Ti 22 | V 23 | Cr 24 | Mn 25 | Fe 26 | Co 27 | Ni 28 | Cu 29 | Zn 30 | Ga 31 |
| Multiplizität des Bogenspektrums | | 1 | | 1 | | | | | | 1 | | 1 | |
| | 2 | | 2 | | 2 | | | | 2 | | 2 | | 2 |
| | | 3 | | 3 | | 3 | | 3 | | 3 | | 3 | |
| | | | 4 | | 4 | | 4 | | 4 | | (4) | | |
| | | | | 5 | | 5 | | 5 | | 5 | | | |
| Multiplizität des 1. Funkenspektrums | | | | | 6 | | 6 | | 6 | | | | |
| | | | | | | 7 | | 7 | | | | | |
| | ? | | 1 | | 1 | | 8 | | (1) | | (1) | | ? |
| | | 2 | | 2 | | 2 | | 2 | | 2 | | 2 | |
| | | | 3 | | 3 | | 3 | | (3) | | (3) | | |
| | | | | 4 | | 4 | | 4 | | (4) | | | |
| | | | | | 5 | | 5 | | (5) | | | | |
| | | | | | | 6 | | 6 | | | | | |
| | | | | | | | 7 | | | | | | |

Mit dieser Gesetzmäßigkeit auf das engste verknüpft ist auch die Erscheinung, daß die Terme etwa bis zur Mitte der Perioden regelrecht sind, in der zweiten Hälfte der Perioden, wo die Multiplizitäten wieder abnehmen, dagegen verkehrte Terme auftreten. Bezüglich der theoretischen Begründung dieser Erscheinung sei auf die Darstellung bei F. Hund (248) verwiesen.

Man beobachtet bekanntlich, daß nicht sämtliche der durch Differenzbildung aus den bekannten Termwerten erhältlichen Spektrallinien wirklich auftreten. Es existieren vielmehr Auswahlregeln, durch die die Zahl der auftretenden Linien wesentlich

eingeschränkt ist. Man hat bekanntlich bei Berechnung der emittierten Intensität drei Fälle, nämlich elektrische Dipolstrahlung, elektrische Quadrupolstrahlung und magnetische Dipolstrahlung, zu unterscheiden, und zwar zeigt sich, daß die weitaus intensivste Strahlung bei Änderungen des elektrischen Dipolmomentes emittiert wird, während in den beiden anderen Fällen die Intensität der entstehenden Strahlung um Größenordnungen geringer ist. Alle normalerweise auftretenden Spektrallinien sind solche Dipolübergänge, während die elektrische Quadrupolstrahlung sowie die magnetische Dipolstrahlung sich als wichtig zur Deutung der sogenannten „verbotenen" Linien erweisen, auf die in einem späteren Kapitel noch zurückzukommen sein wird. Hier mögen nur kurz die verschiedenen, mit Hilfe der modernen Quantenmechanik auch theoretisch ableitbaren Auswahlregeln, die für die Emission der elektrischen Dipolstrahlung gelten, angeführt sein, und zwar mögen sich diese Ausführungen in der Hauptsache auch nur auf den weitaus wichtigsten Fall der Russell-Saunders-kopplung beschränken. Es gelten dann folgende Auswahlregeln:

1. Die Nebenquantenzahl $L$ des betrachteten Terms darf sich bei dem Übergang nur um $\pm 1$ oder 0 ändern. Im Falle des Einelektronensystems gilt die noch weiter einschränkende Bedingung, daß sich die dann mit der Term-Nebenquantenzahl $L$ identische Nebenquantenzahl $l$ des Elektrons nur um $\pm 1$ ändern darf. Bei zwei Valenzelektronen gilt statt dessen, daß die Werte von $l_1$ und $l_2$ der beiden Elektronen sich in der folgenden Weise ändern müssen: $l_1$ muß sich um $\pm 1$ ändern, während $l_2$ nur um $\pm 2$ springen kann bzw. ungeändert bleibt. Allgemein gilt, auch bei mehr als drei Valenzelektronen, daß bei dem Übergang die arithmetische Summe der $l$-Werte aller einzelnen Elektronen sich um eine ungerade Zahl ändern muß.

2. Für die innere Quantenzahl $J$ des Terms besagen die Auswahlregeln für Dipolstrahlung, daß $\Delta J = \pm 1$ oder 0 sein muß, jedoch ist der Übergang von $J = 0$ auf $J' = 0$ verboten.

3. Die resultierende Spinquantenzahl $S$ des Terms darf sich bei dem Übergang nicht ändern, d. h. es existieren danach keine Dipolübergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität.

Für die oben bereits angedeuteten Fälle der elektrischen Quadrupolstrahlung und der magnetischen Dipolstrahlung gelten andere Auswahlregeln, auf die an späterer Stelle noch kurz ein-

gegangen werden soll. Es treten ferner auch im Falle der hier behandelten Dipolstrahlung Durchbrechungen der genannten Auswahlregeln ein, wenn die emittierenden Atome sich unter der Einwirkung starker elektrischer oder magnetischer Felder befinden, und ferner, wenn die den hier betrachteten Fällen zugrunde liegende Russell-Saunderskopplung nicht mehr streng befolgt wird. Es erscheint in diesem Zusammenhange erwähnenswert, daß die schon genannte Regel, daß bei Dipolübergängen sich der Wert $\sum_i l_i$ nur um einen ungeraden Betrag ändern kann, allgemein gültig ist, unabhängig davon, ob Russell-Saunderskopplung vorliegt oder nicht. Bezeichnet man diejenigen Terme, bei denen $\sum_i l_i$ eine gerade Zahl ist, als gerade Terme, und umgekehrt Terme mit ungerader arithmetischer Summe der $l_i$ der einzelnen Elektronen als ungerade, so besagt die erwähnte, von Laporte aufgestellte Regel, daß nur ein gerader und ein ungerader Term miteinander kombinieren können, niemals aber zwei gerade oder zwei ungerade Terme.

In dem bisher betrachteten Fall der Russell-Saunderskopplung war angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen den Bahnmomenten der einzelnen Elektronen, d. h. zwischen den verschiedenen $l_i$-Werten, und andererseits die Wechselwirkung zwischen den Spinmomenten $s_i$ der einzelnen Elektronen stark genug ist, um zur Bildung eines resultierenden Vektors $L$ und eines ebensolchen Vektors $S$ zu führen. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß die Wechselwirkung eines jeden $l_i$ mit seinem zugehörenden Elektronenspin $s_i$ wesentlich stärker ist als die oben betrachteten Wechselwirkungen und daß dann jeweils für die einzelnen Elektronen ein Vektor $j_i$ gebildet wird. Diese verschiedenen $j_i$-Werte setzen sich dann ihrerseits zu einem resultierenden Vektor $J$ für das gesamte Atom zusammen. Bei dieser Kopplungsart, die man auch als $j, j$-Kopplung bezeichnet, existieren demnach keine definierten Werte von $L$ und $S$, doch bleibt die Gesamtzahl der aufgespaltenen Terme erhalten und ebenso behalten die aufgespaltenen Terme auch dieselben $J$-Werte wie im Fall der Russell-Saunderskopplung. Es ist aus diesem Grunde möglich, derartige Terme mit denselben formalen Symbolen darzustellen, wie man sie bei normaler Russell-Saunderskopplung benutzt. Ein Unterschied besteht zwischen den beiden

Kopplungsarten vor allem hinsichtlich der relativen Lage der einzelnen Komponenten eines Multipletts und ebenso gelten jetzt andere Auswahlregeln als die oben angegebenen. Ungültig werden vor allem das oben angeführte Interkombinationsverbot $\Delta S = 0$, sowie die Auswahlregel für die Nebenquantenzahl $\Delta L = \pm 1$ oder 0, während die Laportesche Regel sowie die Auswahlregel für die resultierende innere Quantenzahl $J$ streng erhalten bleiben. Wegen der ausführlicheren Diskussion der bei $j, j$-Kopplung vorliegenden Verhältnisse sei jedoch auf die eingangs genannten ausführlichen Darstellungen der allgemeinen spektroskopischen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere auf die Bücher von Back und Landé (250), sowie von F. Hund (248) verwiesen. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß bei $j, j$-Kopplung naturgemäß auch die im weiteren für den Fall der Russell-Saundersschen Kopplung kurz zu besprechenden Gesetzmäßigkeiten des Zeemaneffektes und der Intensitätsverteilung innerhalb von Multipletts nicht gültig sind, sondern daß dann andere Formeln benutzt werden müssen, die man in den zitierten Werken angegeben findet. Außer den beiden hier skizzierten Extremfällen, der Russell-Saunderskopplung und der $(j, j)$-Kopplung, können noch zahlreiche Zwischenfälle vorkommen, da der Übergang von der bei leichteren Elementen praktisch ausschließlich vorliegenden Russell-Saunderskopplung zu der bei schwereren Elementen vorherrschenden $j, j$-Kopplung sich allmählich vollzieht und insbesondere nicht alle Terme eines betrachteten Elementes diesen Übergang in gleicher Weise zeigen, sondern immer zunächst die höher angeregten Zustände derartige Abweichungen von der normalen Russell-Saunderskopplung erkennen lassen.

Im Falle der Russell-Saunderskopplung ermöglichen zwei in vielen Fällen gut anwendbare Regeln, gewisse Aussagen über die relativen Abstände der einzelnen Komponenten und über die Intensitäten eines Multipletts zu machen. So besagt die bekannte Burger-Dorgelo-Ornsteinsche Summenregel, daß bei Russell-Saunderskopplung die Summe der Intensitäten aller Linien eines Multipletts, die den gleichen Anfangs- oder Endzustand besitzen, proportional dem statistischen Gewicht $2J + 1$ dieses Anfangs- oder Endzustandes ist. Weitere, auch theoretisch weitgehend fundierte Formeln, die u. a. diese Summenregel als Spezialfall enthalten, findet man beispielsweise in dem Buch von A. Sommer-

feld, „Atombau und Spektrallinien" (257), sowie auch bei Pauling und Goudsmit (252), S. 140ff. Ferner sei in diesem Zusammenhang auch auf den diesbezüglichen Handbuchartikel von R. Frerichs (258) verwiesen. Eine allgemeine Regel, die auch theoretisch begründet werden kann, besagt weiter, daß solche Komponenten eines Multipletts, bei denen sich $L$ und $J$ in gleichem Sinne ändern, intensiver sind als Komponenten, bei denen diese Änderungen ungleichsinnig erfolgen. Obwohl diese Gesetzmäßigkeiten nur für den Fall der Russell-Saunderskopplung und auch nur in beschränktem Umfang gelten, können sie doch bei der Identifizierung der Komponenten eines Multipletts, beispielsweise auch bei der Berechnung des Intensitätsschwerpunktes eines nicht aufgelösten Multipletts, von Nutzen sein.

## Tabelle XI

[Aus B. Edlén (117), Seite 25]

Theoretische Intensitäten häufig vorkommender Multipletts bei Russell-Saunderskopplung

| $^2SP$ | 3/2 | 1/2 | $^3SP$ | 2 | 1 | 0 | $^4SP$ | 5/2 | 3/2 | 1/2 | | $^5SP$ | 3 | 2 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1/2 | 2 | 1 | 1 | 5 | 3 | 1 | 3/2 | 3 | 2 | 1 | | 2 | 7 | 5 | 3 |
| $^2PP$ | 3/2 | 1/2 | $^3PP$ | 2 | 1 | 0 | $^4PP$ | 5/2 | 3/2 | 1/2 | | | | | |
| 3/2 | 5 | 1 | 2 | 15 | 5 | — | 5/2 | 126 | 54 | — | | | | | |
| 1/2 | 1 | 2 | 1 | 5 | 3 | 4 | 3/2 | 54 | 16 | 50 | | | | | |
| | | | 0 | — | 4 | — | 1/2 | — | 50 | 10 | | | | | |
| $^2PD$ | 5/2 | 3/2 | $^3PD$ | 3 | 2 | 1 | $^4PD$ | 7/2 | 5/2 | 3/2 | 1/2 | | | | |
| 3/2 | 9 | 1 | 2 | 84 | 15 | 1 | 5/2 | 120 | 27 | 3 | — | | | | |
| 1/2 | — | 5 | 1 | — | 45 | 15 | 3/2 | — | 63 | 32 | 5 | | | | |
| | | | 0 | — | — | 20 | 1/2 | — | — | 25 | 25 | | | | |
| $^2DD$ | 5/2 | 3/2 | $^3DD$ | 3 | 2 | 1 | $^4DD$ | 7/2 | 5/2 | 3/2 | 1/2 | | | | |
| 5/2 | 14 | 1 | 3 | 224 | 28 | — | 7/2 | 240 | 40 | — | — | | | | |
| 3/2 | 1 | 9 | 2 | 28 | 125 | 27 | 5/2 | 40 | 121 | 49 | — | | | | |
| | | | 1 | — | 27 | 81 | 3/2 | — | 49 | 56 | 35 | | | | |
| | | | | | | | 1/2 | — | — | 35 | 35 | | | | |
| $^2DF$ | 7/2 | 5/2 | $^3DF$ | 4 | 3 | 2 | $^4DF$ | 9/2 | 7/2 | 5/2 | 3/2 | | | | |
| 5/2 | 20 | 1 | 3 | 405 | 35 | 1 | 7/2 | 875 | 100 | 5 | — | | | | |
| 3/2 | — | 14 | 2 | — | 280 | 35 | 5/2 | — | 600 | 128 | 7 | | | | |
| | | | 1 | — | — | 189 | 3/2 | — | — | 392 | 98 | | | | |
| | | | | | | | 1/2 | — | — | — | 245 | | | | |

In der vorstehenden Tabelle XI seien daher nach Edlén (117) die theoretischen Intensitäten der verschiedenen am häufigsten vorkommenden Multipletts zusammengestellt.

Aufs engste mit den besprochenen Intensitätenregeln hängt die von A. Landé (259) aufgestellte und von W. Heisenberg (260) näher begründete sogenannte Intervallregel zusammen und teilt mit jenen insbesondere auch die beschränkte Gültigkeit. Diese Regel besagt, daß der Abstand zweier Terme eines Multipletts mit den Werten $J$ und $J + 1$ angenähert der Größe $J + 1$ proportional ist. Beispielsweise verhalten sich danach die in Wellenzahlen gemessenen Abstände der in der Tabelle XII angegebenen Multiplettkomponenten wie 1 : 2, 2 : 3, 3 : 4.

Tabelle XII

[Nach R. Frerichs (247), Seite 294]

$$^3P_1 - {}^3P_0 : {}^3P_2 - {}^3P_1 = 1 : 2$$
$$^3D_2 - {}^3D_1 : {}^3D_3 - {}^3D_2 = 2 : 3$$
$$^3F_3 - {}^3F_2 : {}^3F_4 - {}^3F_3 = 3 : 4$$

Betrachtet man eine Folge von gleichartigen Termen, die sich nur durch unterschiedliche Werte der Hauptquantenzahl $n$ unterscheiden, so zeigt sich, daß mit zunehmender Hauptquantenzahl $n$ die Energie der Terme stetig wächst und sich schließlich einer Grenze nähert, die man als die Termgrenze der betreffenden Serie bezeichnet. Die Seriengrenzen von Atomspektren liegen demnach stets nach der kurzwelligen Seite des Spektrums und sind, im Gegensatz zu den Kanten der Bandenspektren, echte Häufungsstellen, d. h. die Linien liegen an der Stelle der Seriengrenze wirklich unendlich dicht. In vielen Fällen gelingt es, die Terme einer derartigen Serie durch gewisse Serienformeln darzustellen. Im Falle des Wasserstoffs und der ebenfalls nur ein einziges Elektron aufweisenden wasserstoffähnlichen Ionen werden die Terme in erster Näherung (Vernachlässigung der Dublettstruktur) durch die einfache Formel

$$T = R_M \cdot \left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

dargestellt, in der $R_M$ die Rydbergkonstante ($R_\infty = 109\,737{,}11\ \mathrm{cm}^{-1}$), $n$ die Hauptquantenzahl und $Z$ die Kernladungszahl bedeutet. Für andere Spektren, die von Atomen mit mehr als einem Elektron

emittiert werden, kann man zunächst rein formal eine analoge Serienformel ansetzen:

$$T = R_M \cdot \left(\frac{Z-a}{n^*}\right)^2.$$

In derselben bedeutet $a$ die Anzahl der außer dem Leuchtelektron in dem Atom enthaltenen Elektronen und $n^*$ die sogenannte „effektive“ Hauptquantenzahl, die im Gegensatz zu der oben benutzten „wahren“ Hauptquantenzahl $n$ auch beliebige gebrochene Werte annehmen kann. In vielen Fällen gelingt es dann weiter, $n^*$ als Funktion von $n$ darzustellen, und zwar nach einer Formel von der Gestalt:

$$n - n^* = \alpha + \frac{\beta}{n^{*2}}.$$

In derselben ist $\alpha$ eine als Rydbergkorrektion bezeichnete, jeweils für die betreffende Serie charakteristische Konstante. Ebenso ist in dem zweiten Term, der sogenannten Ritzkorrektion, $\beta$ eine solche von Serie zu Serie verschiedene Konstante. Auch bei den Spektralserien, bei denen eine derartige Darstellung der effektiven Hauptquantenzahl $n^*$ nicht möglich ist, zeigt sich wenigstens im allgemeinen, daß die Differenz $n - n^*$, die man auch als Quantendefekt bezeichnet, sich mit wachsendem Wert der wahren Hauptquantenzahl schließlich einem konstanten Wert nähert. Auf Grund dieser Seriengesetzmäßigkeiten ergibt sich die Möglichkeit einer absoluten Bestimmung der Termwerte und damit der wahren Hauptquantenzahlen, indem man durch Probieren eine für die höheren Seriensglieder genügend konstante Funktion $n - n^* = f(n^*)$ empirisch aufzustellen sucht. Es zeigt sich ferner, daß die Serien um so wasserstoffähnlicher werden, je höhere Werte die in ihnen vorkommende Nebenquantenzahl $L$ hat. Terme, die als höhere Glieder einer solchen Serie sowohl große $n$- wie $L$-Werte aufweisen, können meistens gut durch eine Formel von der Art der für die alkaliähnlichen Spektren geltenden,

$$T = R_M \cdot \left(\frac{Z-a}{n}\right)^2$$

dargestellt werden und ermöglichen dann naturgemäß leicht die absolute Festlegung der Serie. An Stelle der hier erwähnten Seriendarstellung mit Hilfe effektiver Hauptquantenzahlen kann

man eine formal ganz analoge Darstellung auch durch Einführung einer empirischen „effektiven Kernladung“ $Z_e$ durchführen. Diese Darstellungsform, die im Grunde naturgemäß mit der eben behandelten identisch ist, wird besonders zweckmäßig bei der Behandlung der Spektren hochionisierter Atome und wird in diesem Zusammenhang in dem folgenden Kapitel noch ausführlicher zu behandeln sein.

Bisher waren nur Terme betrachtet worden, bei denen nur ein Elektron, das Leuchtelektron, angeregt ist, während sämtliche anderen Elektronen sich in der Konfiguration des Grundzustandes befinden. Es sind jedoch außer diesen Termen auch zahlreiche Terme bekannt, bei denen zwei oder sogar mehr Elektronen gleichzeitig angeregt sind. Derartige Terme bezeichnet man als „anomale“ oder „gestrichene“ Terme und kennzeichnet sie in der symbolischen Darstellung durch Anfügung eines Striches rechts oben an dem Termsymbol. Wegen der näheren Gesetzmäßigkeiten, die bei derartigen gestrichenen Termen auftreten, sei jedoch auf die genannten ausführlichen Werke, insbesondere auf die Darstellung von W. Grotrian (249) verwiesen. Hier sei nur kurz folgendes erwähnt. Auch die gestrichenen Terme lassen sich im allgemeinen in Serien einordnen, und zwar erweist sich dann, daß diese Serien nicht gegen den Grundzustand des Ions, sondern gegen einen angeregten Zustand desselben konvergieren. Man kann also die verschiedenen, bei einer gegebenen Elektronenkonfiguration zu erwartenden gestrichenen Terme in analoger Weise wie die bisher behandelten Terme ableiten, indem man zu der entsprechenden Elektronenkonfiguration des angeregten Ions ein weiteres Elektron hinzufügt. Als Beispiel möge das drei Valenzelektronen enthaltende Boratom betrachtet werden. Der Grundzustand dieses Atoms weist die Elektronenkonfiguration $1\,s^2\;2\,s^2\;2\,p$ auf, ihm entspricht ein normaler $^2P$-Term. Zur Vereinfachung der weiteren Betrachtung sollen die drei Valenzelektronen auch weiter in derselben Hauptgruppe bleiben. Es sind dann noch die beiden anderen Konfigurationen $1\,s^2\;2\,s\;2\,p^2$ und $1\,s^2\;2\,p^3$ möglich, die zur Bildung von einfach und zweifach gestrichenen Termen führen. Zur Unterscheidung der verschiedenen gestrichenen Terme pflegt man in derartigen Fällen, soweit notwendig, die Elektronenkonfiguration des Atoms vor den Term zu setzen bzw. durch ein Präfix anzugeben, welche

Elektronen außer dem Leuchtelektron angeregt sind. In der nachstehenden Tabelle XIII sind so die erwähnten drei Elektronenkonfigurationen des Boratoms nebst den acht Termen, zu denen sie Anlaß geben, dargestellt, so daß man daraus unmittelbar ersehen kann, in welcher Weise die gestrichenen Terme zu bezeichnen sind.

Tabelle XIII

[Nach Edlén (117), Seite 72]

Konfigurationen und Terme des Boratoms, wenn alle drei Elektronen in der $L$-Schale bleiben

| Konfiguration | Präfix | Terme |
|---|---|---|
| $1s^2\ 2s^2\ 2p$ | $2p$ | $^2P$ |
| $1s^2\ 2s\ 2p^2$ | $2p'$ | $^4P,\ ^2D,\ ^2P,\ ^2S$ |
| $1s^2\ 2p^3$ | $2p''$ | $^4S,\ ^2D,\ ^2P$ |

Die weiteren Terme, die bei Anregung des Leuchtelektrons zu höheren Schalen ($n = 3$ usw.) auftreten, können aus den Angaben der Tabelle ohne weiteres nach den bereits früher angegebenen Vorschriften abgeleitet werden. Außer den eben angegebenen gestrichenen Termen, bei denen die außer dem Leuchtelektron angeregten Elektronen sich in derselben Schale befinden wie im Grundzustand, sind auch gestrichene Terme möglich, bei denen nicht nur das Leuchtelektron, sondern auch weitere Valenzelektronen auf höhere Schalen gehoben sind. Die derartigen Konfigurationen zugehörenden Terme liegen aber meistens schon über der niedrigsten Ionisierungsspannung des Atoms, d. h. sie haben negative Termwerte. Obwohl Übergänge mit derartigen negativen Termen in der Tat verschiedentlich beobachtet worden sind, treten sie doch nur verhältnismäßig selten und stets nur mit geringer Intensität auf, da diese Zustände mit negativen Termwerten nicht stabil sind und im allgemeinen unter Emission eines Elektrons spontan in den Zustand des angeregten Ions übergehen. Diese Erscheinung, die man allgemein als Präionisation (oder Autoionisation) bezeichnet, tritt besonders stark bei der Anregung innerer Elektronen in Erscheinung und wird in diesem Zusammenhang in dem Kapitel über die $b$-Spektren noch weiter behandelt werden. Schließlich sind auch Übergänge möglich, bei denen nicht nur ein einziges Leuchtelektron während der Lichtemission seine Lage ändert, sondern zwei oder sogar mehr Elek-

tronen. Der einfache Begriff des Leuchtelektrons verliert bei derartigen Doppel- bzw. Mehrfachsprüngen selbstverständlich jeden Sinn, doch gelten im übrigen auch dann sinngemäß die in diesem Kapitel angegebenen allgemeinen Betrachtungen und Gesetzmäßigkeiten. Ein Dreielektronensprung wurde beispielsweise von B. Edlén (117) in dem zur Reihe der borähnlichen Spektren gehörenden extrem kurzwelligen Spektrum des doppelt ionisierten Stickstoffs N III beobachtet, und zwar in dem Übergang

$$2\,p''\ {}^2P - 3\,d\ {}^2D \qquad (2\,p^3 \longleftarrow 2\,s^2\ 3\,d\,,\ \ \sum \Delta l = 1)\,.$$

2. **Die Gesetzmäßigkeiten der isoelektronischen Reihen.** Während in dem vorangehenden Kapitel die hauptsächlichen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten und Grundlagen der Spektroskopie behandelt worden waren, wird es nunmehr notwendig, auf die speziell für die Untersuchung der extrem kurzwelligen Spektren maßgeblichen Gesetzmäßigkeiten näher einzugehen. Für die Erforschung und Darstellung dieser Spektren ist der Begriff der isoelektronischen Reihen von fundamentaler Wichtigkeit geworden, da er erlaubt, quantitative Gesetzmäßigkeiten zwischen den Spektren verschiedener Ionen aufzustellen und darüber hinaus zu einer einheitlichen systematischen Darstellung der gesamten kurzwelligen Atom- und Ionenspektren zu gelangen. Man unterscheidet bekanntlich zwischen Bogenspektren, ersten, zweiten, dritten usw. Funkenspektren und bezeichnet diese Spektren, indem man hinter das chemische Symbol des betreffenden Elementes eine den Ionisationszustand des die Strahlung emittierenden Atoms kennzeichnende große römische Zahl setzt. Die Bogenspektren werden so durch eine römische Eins (I), die ersten Funkenspektren durch II, die zweiten durch III usw. gekennzeichnet. Mn IV bedeutet so beispielsweise das Spektrum des dreifach ionisierten Mangans. Beiläufig sei erwähnt, daß die Annahme, daß die Träger der Bogenspektren neutrale Atome, die der verschiedenen Arten von Funkenspektren aber die entsprechend hoch ionisierten Atome sind, nicht nur auf Grund der durch die gesamten spektroskopischen Erfahrungstatsachen gestützten modernen Atomtheorie als gesichert gelten muß, sondern daß es auch durch direkte Versuche gelang, diese Tatsache experimentell zu erhärten. Dieser Versuch wurde von K. Wien (261) in der Weise geführt, daß ein Kanalstrahl mit Hilfe

eines elektrischen, quer zur Bewegungsrichtung des Kanalstrahls liegenden Feldes zerlegt wurde in einen unabgelenkten, aus den ungeladenen Atomen bestehenden, und in den abgelenkten, die positiv geladenen Ionen enthaltenden Strahl. Die von den beiden Kanalstrahlbündeln emittierte kurzwellige Strahlung wurde mittels eines Vakuumspektrographen aufgenommen, wobei sich ergab, daß in der Tat bei den beiden untersuchten Gasen Sauerstoff und Stickstoff das Bogenspektrum nur von dem unabgelenkten Strahl emittiert wurde, während anderseits in dem die positiven Ionen enthaltenden abgelenkten Bündel lediglich die Funkenspektren auftraten.

Betrachtet man die Spektren der verschiedenen Ionisationszustände einer Reihe von im periodischen System aufeinanderfolgenden Elementen, so findet man, daß im allgemeinen das Spektrum eines jeden Ions eines Elementes dem Spektrum des um eine Stufe weniger ionisierten Atoms des ihm im periodischen System vorangehenden Elementes ähnelt. In der Tat erkennt man sofort, daß es sich dabei stets um Ionen bzw. Atome handelt, die sich nicht nur hinsichtlich der Anzahl der vorhandenen Atomelektronen, sondern auch hinsichtlich der Elektronenkonfiguration völlig gleichen. Es erscheint somit verständlich, daß die Spektren dieser Ionen im Hinblick auf Multiplizität, Termstruktur, Serienbau, Intensitätsverteilung, Verhalten gegenüber äußeren Störungen usw. sich übereinstimmend verhalten. Da ferner die einzelnen Glieder einer solchen isoelektronischen Reihe sich lediglich durch den verschiedenen Ladungszustand des Atomkerns unterscheiden, wird man erwarten können, daß die relativen Änderungen der Termlagen innerhalb solcher isoelektronischen Reihen als Funktion des Ladungszustandes des Atomkernes quantitativ dargestellt werden können. Im Fall der einfachsten isoelektronischen Reihe, der Reihe der wasserstoffähnlichen, nur ein einziges Elektron enthaltenden Atome und Ionen, H I, He II, Li III, Be IV, B V, C VI, N VII, O VIII usw. wird diese gesuchte Beziehung bereits durch die im vorigen Kapitel angegebene Bohrsche Serienformel

$$T = R_M \cdot \left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

dargestellt, d.h. der Ausdruck $\sqrt{\frac{T}{R_M}}$ entsprechender Terme dieser

Reihe ist streng linear abhängig von der Kernladungszahl $Z$. Diese Beziehung ist völlig identisch mit dem bekannten, für die Terme der Röntgenlinien geltenden Moseleyschen Gesetz, das sich hier in seiner einfachsten Form auch für optische Spektren als gültig erweist. Den nächst einfachsten Fall für die Anwendung des Moseleygesetzes auf optische Spektren stellen die alkaliähnlichen Spektren dar, bei denen ein Valenzelektron um den von einer oder mehreren abgeschlossenen Elektronenschalen umgebenen Atomkern kreist. Selbstverständlich steht jetzt das äußere Elektron nicht mehr unter der Einwirkung der vollen Kernladung $Z$, da ein Teil derselben durch die Elektronen der inneren Schalen kompensiert wird. Enthalten die abgeschlossenen Schalen des betrachteten alkaliähnlichen Atoms oder Ions $p$ Elektronen, so kann man in erster Näherung annehmen, daß auf das Leuchtelektron eine Kernladung von dem Betrage $(Z - p)$ einwirkt. Wenn also das Leuchtelektron sich weit außerhalb des von den abgeschlossenen Elektronenschalen umgebenen Atomkerns bewegt, so müßten demnach die entsprechenden Terme alkaliähnlicher Spektren durch den Ausdruck

$$T = R_M \cdot \frac{(Z - p)^2}{n^2}$$

darstellbar sein, also grundsätzlich auch wasserstoffähnliche Spektren ergeben. In Wirklichkeit ist dies jedoch für die meisten der alkaliähnlichen Terme nicht mehr der Fall, da die die Kernladung abschirmende Wirkung der inneren Elektronen nicht in der angegebenen einfachen Weise erfaßt werden kann und das Atomfeld nicht mehr streng ein dem Coulombschen Gesetz unterliegendes Zentralfeld darstellt. Es ist daher zweckmäßig, an Stelle des Ausdrucks $(Z - p)$ eine jeweils empirisch festzustellende „effektive“ Kernladung $Z_e$ einzuführen, die mit der wahren Kernladung $Z$ durch die Beziehung

$$Z_e = (Z - s)$$

zusammenhängt. Die empirische Größe $s$, die naturgemäß nicht ganzzahlig sein muß, stellt dann die wahre abschirmende Wirkung der inneren Elektronen dar und wird demgemäß als Abschirmungskonstante bezeichnet. Die Abschirmungskonstante $s$ ist selbstverständlich für die verschiedenen betrachteten Terme eines Spektrums verschieden und nähert sich um so mehr dem

oben angegebenen Werte $p$, je weiter außerhalb des Atomrestes die Bahn des Leuchtelektrons verläuft. Insbesondere sind daher die $D$- und $F$-Terme der alkaliähnlichen Spektren bereits weitgehend wasserstoffähnlich und können daher oft auch durch die oben genannte erste Näherungsformel dargestellt werden. In der Abb. 53 sind zur Demonstration der Genauigkeit, mit der das optische Moseleygesetz für die Terme der alkaliähnlichen Ionen gilt, für eine Anzahl von Termen aus der Reihe der Li I-artigen Spektren (Li I, Be II, B III, C IV, N V, O VI) die entsprechenden Werte $\sqrt{\frac{T}{R}}$ als Funktion der effektiven Kernladungszahl $(Z - s)$ aufgetragen. Die Neigung der einzelnen Moseleygeraden ist, wie man auch aus der zugrunde liegenden Formel

$$T = R_M \cdot \frac{(Z - s)^2}{n^2}$$

oder

$$\sqrt{\frac{T}{R}} = \frac{Z - s}{n}$$

Abb. 53. Gültigkeit des Moseleygesetzes für die optischen Terme der alkaliähnlichen Ionen (Li I bis O VI)

sofort erkennt, gleich $\frac{1}{n}$, so daß also mit Hilfe derartiger Moseleygeraden leicht die wahre Hauptquantenzahl eines Termes festgestellt werden kann. Es muß jedoch bei dieser Gelegenheit betont werden, daß das Moseleysche Gesetz innerhalb des Gebietes der optischen Spektren keine absolut strenge Gültigkeit besitzt. In vielen Fällen gelingt es zwar, auch bei Atomen und Ionen mit mehr als einem Valenzelektron Moseleygraden für einzelne Terme zu erhalten, doch zeigt sich in diesen Fällen bereits häufig eine systematische Krümmung der Moseleygeraden, die auf stärkere Abweichungen von der bei der Aufstellung des Moseleygesetzes vorausgesetzten coulombartigen Feldverteilung im Außenraum des

Atoms bzw. Ions hindeutet. Diese Abweichungen können unter Umständen sogar so erheblich werden, daß es nicht mehr gelingt, die Abschirmung der Kernladung durch Annahme einer konstanten Abschirmungszahl zu erfassen. Selbstverständlich ist ferner für die Anwendung des Moseleyschen Gesetzes wie auch der im weiteren zu behandelnden Gesetze der regulären und der irregulären Dubletts vorauszusetzen, daß die Elektronenkonfiguration innerhalb der betrachteten isoelektronischen Reihe tatsächlich dieselbe bleibt. Es treten daher alle hier behandelten Gesetzmäßigkeiten der isoelektronischen Reihen außer Kraft, wenn beispielsweise bei den Übergangselementen des periodischen Systems infolge der schon im vorigen Kapitel angedeuteten Durchbrechung des einfachen Aufbauprinzips des periodischen Systems innere, noch nicht vollständig aufgefüllte Schalen vorhanden sind, die bei schrittweiser Ionisierung des betreffenden Atoms zu inneren Umlagerungen der Elektronen Anlaß geben können. Wie weit dieses Verhalten tatsächlich bei derartigen Elementen eintritt, ersieht man aus der in einem folgenden Kapitel angegebenen ausführlichen Termtabelle der verschiedenen Ionisationsstufen der Elemente des periodischen Systems. Beiläufig sei dazu noch bemerkt, daß diese Störungen des normalen Verlaufs der isoelektronischen Reihen naturgemäß nur in den niedrigen Ionisationsstufen auftreten können, da bei weiter fortschreitender Ionisation auch die störende, unter den Valenzelektronen liegende Schale entfernt wird. Im Falle der hohen und höchsten Ionisationszustände gelten daher die hier gegebenen Gesetzmäßigkeiten ohne derartige Einschränkungen für sämtliche Elemente des periodischen Systems.

Außer dem Moseleyschen Gesetz selbst behalten auch die beiden anderen, für das Gebiet der Röntgenspektren maßgeblichen Gesetze der regulären und der irregulären Dubletts in den optischen Spektren der isoelektronischen Reihen weitgehende Gültigkeit. Um zunächst das Wesen des Gesetzes der irregulären Dubletts zu erläutern, ist es zweckmäßig, von der für die Röntgenspektren gültigen Form des Gesetzes auszugehen. Aus der Theorie der Röntgenspektren ist bekannt, daß man die gesamte Mannigfaltigkeit der Röntgenterme eines Elementes derart in ein Niveauschema einordnen kann, daß dasselbe aus einer Folge von einander abwechselnden regulären und irregulären Dubletts besteht. Bei-

spielsweise bilden so die Röntgenterme $L_1$ und $L_2$, $M_1$ und $M_2$, $M_3$ und $M_4$, $N_1$ und $N_2$, $N_3$ und $N_4$, $N_5$ und $N_6$ jeweils irreguläre Dubletts, während entsprechend die Termpaare $L_2$ und $L_3$, $M_2$ und $M_3$, $M_4$ und $M_5$, $N_2$ und $N_3$, $N_4$ und $N_5$, $N_6$ und $N_7$ reguläre Dubletts darstellen. Diese Röntgenterme sind in der Tabelle XIV mit den ihnen nach der optischen Bezeichnungsweise zukommenden Termbezeichnungen aufgeführt.

Tabelle XIV

| $1\,^2S_{1/2}$ | $2\,^2S_{1/2}$ | $2\,^2P_{1/2}$ | $2\,^2P_{3/2}$ | $3\,^2S_{1/2}$ | $3\,^2P_{1/2}$ | $3\,^2P_{3/2}$ | $3\,^2D_{3/2}$ | $3\,^2D_{5/2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K$ | $L_1$ | $L_2$ | $L_3$ | $M_1$ | $M_2$ | $M_3$ | $M_4$ | $M_5$ |

| $4\,^2S_{1/2}$ | $4\,^2P_{1/2}$ | $4\,^2P_{3/2}$ | $4\,^2D_{3/2}$ | $4\,^2D_{5/2}$ | $4\,^2F_{5/2}$ | $4\,^2F_{7/2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_1$ | $N_2$ | $N_3$ | $N_4$ | $N_5$ | $N_6$ | $N_7$ |

Wie man daraus erkennt, sind die Röntgenterme sämtlich alkaliähnliche Terme. Ein gewisser, für die hier in Rede stehenden Betrachtungen allerdings nicht wesentlicher Unterschied zwischen den Röntgenspektren der verschiedenen Elemente und den optischen Spektren der Alkalien besteht darin, daß die Terme der Röntgenspektren im Gegensatz zu den optischen Alkalitermen verkehrt sind. Auf die Analogie zwischen optischen und Röntgenspektren wurde erstmalig von A. Landé (262) hingewiesen. Wegen der theoretischen Begründung sei z. B. auf die Darstellung von F. Hund (248) verwiesen. Trägt man zwei Terme, die ein irreguläres Dublett bilden, im Moseleydiagramm ein, so erhält man zwei parallel laufende Moseleygeraden. Beispielsweise bilden so in der oben gegebenen Abb. 53 die Terme $2\,^2P$ und $2\,^2S$, $3\,^2S$, $3\,^2P$ und $3\,^2D$ miteinander irreguläre Dubletts, wie man aus dem Verlauf ihrer Moseleygeraden erkennt. Da nach dem bereits anläßlich der Besprechung des Moseleyschen Gesetzes Gesagten die parallele Verschiebung der Moseleygeraden eine Änderung der Abschirmungskonstante $s$ bedeutet, werden die irregulären Dubletts oft auch als Abschirmungsdubletts bezeichnet. Wie man aus den gegebenen Beispielen ersieht, haben die Termpaare, die die beschriebene Gesetzmäßigkeit der irregulären Dubletts zeigen, gleiche Werte der Hauptquantenzahl $n$ und der inneren Quantenzahl $J$ und unterscheiden sich lediglich durch den Wert

der Nebenquantenzahl $L$. Die allgemein gültige Bedingung für das Auftreten von Abschirmungsdubletts verlangt jedoch nur, daß die Terme in der inneren Quantenzahl $J$ übereinstimmen, während die beiden Hauptquantenzahlen auch verschieden sein können. In diesem allgemeinsten Fall gilt für die irregulären Dubletts die Aufspaltungsformel:

$$\Delta \frac{\nu}{R} = \frac{(n_2^2 - n_1^2) \cdot Z^2 - 2\,(n_2^2 \cdot s_1 - n_1^2 \cdot s_2) \cdot Z + n_2^2 \cdot s_1^2 - n_1^2 \cdot s_2^2}{2 \cdot n_2^2}.$$

Wenn, wie in den oben betrachteten Fällen, die Hauptquantenzahl ungeändert bleibt, in der Formel also $n_1$ gleich $n_2$ ist, fällt der Faktor mit $Z^2$ fort und die irreguläre Dublettaufspaltung hängt dann linear von der Kernladungszahl $Z$ ab. In dieser besonderen Form wird das Gesetz der irregulären Dubletts sowohl in der Röntgenspektroskopie wie auch bei der Analyse der höheren optischen Funkenspektren in den meisten Fällen benutzt. Oft erweist es sich dabei als nützlich, diese Gesetzmäßigkeit mit der des Moseleyschen Gesetzes zu kombinieren. Man erhält dann:

$$\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{s_1 - s_2}{n},$$

d. h. bei Abschirmungs- oder irregulären Dubletts ist die Größe $\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}}$ unabhängig von der Kernladungszahl. Im Moseleydiagramm müssen daher, wie schon oben angegeben wurde, die Geraden entsprechender, irreguläre Dubletts bildender Terme parallel laufen. Statt die Terme zu betrachten, kann man naturgemäß auch die Spektrallinien selbst benutzen, die durch Übergänge zwischen solchen Termen entstehen, die zusammen ein irreguläres Dublett bilden, da die Wellenzahlen dieser Spektrallinien ja gleich der oben angegebenen Dublettaufspaltung sind. Insbesondere sind also die Frequenzen von Linien, die durch Übergänge zwischen Termen der gleichen Hauptquantenzahl und inneren Quantenzahl zustande kommen, lineare Funktionen der effektiven Kernladungszahl, wie man auch aus der in Abb. 54 gegebenen diesbezüglichen graphischen Darstellung erkennt, in der für die Reihen der Li I-, Na I-, K I-, Rb I- und Cs I-artigen Spektren die Frequenzen derartiger Linien als Funktion der Kernladungszahl eingetragen sind. Diese Beziehung ist von

Wichtigkeit für die Voraussage der Wellenlänge von Linien in den Spektren höher ionisierter Atome. Kennt man nämlich die Frequenzen von zwei homologen Linien innerhalb einer isoelektronischen Reihe, so ist damit für die gesamte isoelektronische Reihe die Frequenz der entsprechenden Linie gegeben, ohne daß von jenen anderen Spektren irgendein Term bekannt zu sein braucht. Das Gesetz der irregulären Dubletts ist in seiner Anwendung nicht nur auf die bisher allein als Beispiel gebrachten alkaliähnlichen Atome mit nur einem Valenzelektron beschränkt, sondern gilt allgemein, auch bei Atomen mit zwei, drei und mehr Valenzelektronen, ebenso auch bei gestrichenen oder verschobenen Termen, bei denen also mehr als ein Elektron angeregt ist. Als Beispiel für die Genauigkeit, mit welcher auch in derartigen Fällen noch das Gesetz der irregulären Dubletts erfüllt ist, mögen die in der nachstehenden Tabelle XV wiedergegebenen diesbezüglichen Messungen Edléns (117) an den B I-artigen kurzwelligen Spektren von C II, N III und O IV dienen.

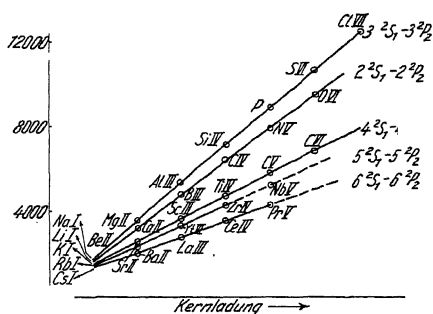



Abb. 54. Gültigkeit des Gesetzes der irregulären Dubletts in den Spektren der alkaliähnlichen Ionen

Bezüglich der Genauigkeit, mit welcher das Gesetz der irregulären Dubletts erfüllt ist, gelten dieselben einschränkenden Erwägungen, wie sie oben bei der Besprechung des Moseleyschen Gesetzes diskutiert worden sind. Insbesondere gelten alle hier behandelten Gesetzmäßigkeiten um so genauer, je höher der Ionisationszustand des betreffenden Atoms ist, da dann naturgemäß störende Einflüsse der äußeren Elektronen mehr und mehr zurücktreten müssen. Beispielsweise konnten so Millikan und Bowen aus den erwähnten Gesetzmäßigkeiten der irregulären Dubletts die Wellenlängen extrem kurzwelliger Linien des Cl VII-Spektrums auf 0,1 Å genau vorausbestimmen. Aus der Gültigkeit

des Gesetzes der Abschirmungsdubletts kann man ferner auch entscheiden, ob die an der Emission der in Frage stehenden Linien beteiligten Elektronen gleiche Hauptquantenzahlen haben oder nicht. Millikan und Bowen (14) stellten so bespielsweise fest, daß die $pp'$-Gruppen in den Triplettspektren von Be I, B II, C III, N IV und O V und ebenso in den Dublettspektren von Al I bis Cl V durch Elektronen der gleichen Schale bedingt sind.

Tabelle XV

[Nach B. Edlén (117), Seite 100]

Gesetz der irregulären Dubletts

| | $2p\ {}^2P_{3/2} - 2p'\ {}^2S_{1/2}$ | | $2p\ {}^2P_{3/2} - 2p'\ {}^2P_{3/2}$ | | $2p\ {}^2P_{3/2} - 2p'\ {}^2D_{5/2}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B I | — | | — | | 47 841 | |
| | | | | | | 27 026 |
| C II | 96 430 | | 110 602 | | 74 867 | |
| | | 34 399 | | 35 210 | | 25 982 |
| N III | 130 829 | | 145 812 | | 100 849 | |
| | | 33 151 | | 34 526 | | 25 701 |
| O IV | 163 980 | | 180 338 | | 126 550 | |
| | $2p'\ {}^2P_{3/2} - 2p''\ {}^2P_{3/2}$ | | $2p'\ {}^2D_{5/2} - 2p''\ {}^2D_{5/2}$ | | $2p'\ {}^4P_{5/2} - 2p''\ {}^4S_{3/2}$ | |
| C II | 58 084 | | 75 532 | | 98 974 | |
| | | 26 338 | | 26 516 | | 30 495 |
| N III | 84 422 | | 102 048 | | 129 469 | |
| | | 23 877 | | 26 172 | | 30 313 |
| O IV | 108 299 | | 128 220 | | 159 782 | |
| | $2p\ {}^2P_{3/2} - 2p'\ {}^4P_{5/2}$ | | $\lambda$vac. | | | |
| C II | 43 006 ± 50 | | 2325 Å | | | |
| | | 13 756 | | | | |
| N III | 56 762 ± 300 | | 1762 Å | | | |
| | | 14 344 | | | | |
| O IV | 71 106 ± 400 | | 1406 Å | | | |

Die Gesetzmäßigkeiten der regulären Dubletts, auch relativistische oder Spindubletts genannt, waren ebenso wie das Moseleygesetz und das Gesetz der Abschirmungsdubletts aus der Untersuchung der Röntgenspektren schon bekannt, als sie durch die grundlegenden Arbeiten Millikans und Bowens (14) auch für die optischen Spektren als allgemeingültig erwiesen wurden. Reguläre Dubletts bilden beispielsweise die Röntgenterme $L_2$ und $L_3$, $M_2$ und $M_3$, $M_4$ und $M_5$ usw. Wie man aus der Tabelle XIV

entnimmt, handelt es sich dabei stets um Terme, die die gleiche Nebenquantenzahl $L$, aber unterschiedliche Werte der inneren Quantenzahl $J$ besitzen. Die Dublettaufspaltung ist, sowohl im Falle der Röntgenterme, wie auch im Falle der optischen alkaliähnlichen Spektren gegeben durch die Formel:

$$\Delta \nu = \frac{R \cdot \alpha^2 \cdot (Z - s)^4}{n^3 \cdot l \cdot (l + 1)}$$

In derselben bedeutet $\alpha = \frac{2\pi \cdot e^2}{h \cdot c} = 7{,}29 \cdot 10^{-3}$ die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, $R$ die Rydbergkonstante, $n$ die Hauptquantenzahl, $l$ die Nebenquantenzahl und $s$ wieder eine Abschirmungskonstante. Diese von A. Sommerfeld (257) angegebene Formel der regulären Dubletts gilt mit guter Annäherung für die alkaliähnlichen Dublettspektren, am besten naturgemäß wieder bei großem Wert der effektiven Kernladungszahl, d. h. also bei den höheren Funkenspektren. Analog wie oben das Gesetz der irregulären Dubletts kann auch das Gesetz der regulären Dublettaufspaltung mit der Moseleyschen Gesetzmäßigkeit in einer Formel vereinigt werden und man erhält dann beispielsweise für die Dubletts der Lymanserie des Wasserstoffs:

$$\Delta \lambda = \frac{10^8 \cdot \alpha^2}{2 R_H} \frac{n}{(n^2 - 1)^2}$$

Bei den regulären Dubletts ist also die Wellenlängenaufspaltung für ein betrachtetes Dublett unabhängig von der Kernladungszahl und somit in den homologen Dubletts einer isoelektronischen Reihe nahezu konstant. In ähnlicher Weise wie oben für das Gesetz der irregulären Dubletts dargetan, kann man auch mit Hilfe der angegebenen Sommerfeldschen Formel der regulären Dublettaufspaltung die Termaufspaltungen homologer Termpaare für die höheren Funkenspektren einer isoelektronischen Reihe vorausberechnen, ohne daß die Größe der Terme oder überhaupt irgendwelche Daten der in Rede stehenden hochionisierten Spektren bekannt sein müssen. Ebenso wie das Gesetz der irregulären Dubletts kann auch das Gesetz der regulären Dublettaufspaltung in vielen Fällen noch mit genügender Genauigkeit auf die Spektren von Atomen und Ionen mit zwei und mehr Valenzelektronen angewandt werden. Sinngemäß hat man dann

an Stelle der einfachen Aufspaltung der Alkalidubletts die Aufspaltung der beiden äußersten Komponenten des betrachteten Multipletts einzusetzen. Beispielsweise ergibt sich so in den meisten Fällen eine sehr gute Bestätigung des Gesetzes für die Triplettspektren der isoelektronischen Reihen mit zwei Valenzelektronen, wie man aus den in der Tabelle XVI angegebenen Daten aus Messungen von Millikan und Bowen für die Abstände der äußeren Triplettkomponenten in den Reihen der Be I- und Mg I-artigen Spektren erkennt.

Tabelle XVI

[Nach R. Frerichs (247), Seite 328]

Gesetz der regulären Dubletts

| | $2\,^3P_0 - 2\,^3P_2$ | $s$ | | $3\,^3P_0 - 3\,^3P_2$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Be I | 3,02 | 2,304 | Mg I | 60,81 | 7,130 |
| B II | 22,8 | 2,189 | Al II | 187,3 | 6,549 |
| C III | 73,1 | 2,163 | Si III | 394,0 | 6,231 |
| N IV | 204,1 | 2,137 | P IV | 696,3 | 6,042 |
| O V | 459,5 | 2,043 | S V | 1128,1 | 5,894 |
| | | | Cl VI | 1720,1 | 5,770 |

Im Falle komplizierter Multipletts ist es unter Umständen auch zweckmäßig, die Schwerpunkte der homologen Multipletts der betrachteten isoelektronischen Reihe als Funktion von $(Z - s)^4$ aufzutragen. Die Multiplettschwerpunkte erhält man dabei in bekannter Weise, indem man jeder einzelnen Komponente das statistische Gewicht $(2\,J + 1)$ beilegt. Wegen näherer diesbezüglicher Einzelheiten sei beispielsweise auf die angegebenen Werke von Pauling und Goudsmit (252) sowie von White (253) verwiesen. Eine für manche Zwecke nützliche Erweiterung und Verbesserung der Formel für die reguläre Dublettaufspaltung wurde auch von A. Landé (250) angegeben. In der Landéschen Formel wird der Umstand berücksichtigt, daß das Leuchtelektron nur in den äußeren Gebieten des Atomfeldes unter der Wirkung des angenäherten Coulombfeldes der effektiven Kernladung steht, während ein Teil der Elektronenbahn in den meisten Fällen bereits im Innern der restlichen Elektronenhülle des Atoms verläuft (Tauchbahn) und dort naturgemäß einer anderen Beeinflussung unterliegt. Zur Erfassung dieses Einflusses wird neben der normalen äußeren Kernladungs-

zahl $Z_a$ eine weitere, für den inneren Teil der Elektronenbahn geltende „innere“ Kernladungszahl $Z_i = (Z - s_i)$ eingeführt und man erhält dann die gegenüber dem einfachen Sommerfeldschen Ausdruck abgeänderte Aufspaltungsformel

$$\Delta \nu = \frac{R \cdot \alpha^2 (Z - s_i)^2 \cdot (Z - s_a)^2}{n^{*3} \cdot l \cdot (l + 1)} .$$

Tabelle XVII

[Nach R. C. Gibbs und H. E. White (263), Seite 159]

Gesetz der regulären Dubletts

| Atom | $\Delta \nu$ | $\left(\frac{\Delta \nu}{\text{const.}}\right)^{1/4}$ | $s$ | $Z_1$ | $s_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2. Periode: $(2\,^2P_{1/2} - 2\,^2P_{3/2})$ | | | | |
| Li I . . . . | 0,338 | 0,981 | 2,02 | 0,93 | 2,07 |
| Be II . . . . | 6,61 | 2,06 | 1,94 | 2,06 | 1,94 |
| B III. . . . | 34,4 | 3,12 | 1,88 | 3,14 | 1,86 |
| C IV . . . . | 107,4 | 4,14 | 1,86 | 4,18 | 1,82 |
| N V . . . . | 259,1 | 5,16 | 1,84 | 5,21 | 1,79 |
| O VI . . . . | 533,8 | 6,18 | 1,82 | 6,24 | 1,76 |
| | 3. Periode: $(3\,^2P_{1/2} - 3\,^2P_{3/2})$ | | | | |
| Na I . . . . | 17,18 | 3,55 | 7,45 | 7,66 | 3,34 |
| Mg II . . . | 91,55 | 5,39 | 6,61 | 9,56 | 2,44 |
| Al III . . . | 234,0 | 6,82 | 6,18 | 10,91 | 2,09 |
| Si IV. . . . | 461,8 | 8,08 | 5,92 | 12,08 | 1,92 |
| P V . . . . | 794,8 | 9,26 | 5,74 | 13,15 | 1,85 |
| S VI . . . . | 1267,1 | 10,40 | 5,60 | 14,23 | 1,77 |
| Cl VII . . . | 1889,5 | 11,50 | 5,50 | 15,29 | 1,71 |
| | 4. Periode: $(4\,^2P_{1/2} - 4\,^2P_{3/2})$ | | | | |
| K I . . . . | 57,7 | 5,96 | 13,04 | 14,85 | 4,15 |
| Ca II. . . . | 222,8 | 8,36 | 11,64 | 17,24 | 2,76 |
| Sc III . . . | 474,3 | 10,09 | 10,91 | 19,29 | 2,71 |
| Ti IV . . . | 817,5 | 11,57 | 10,43 | 18,99 | 3,01 |
| V V . . . . | 1264,7 | 12,91 | 10,09 | 19,54 | 3,46 |
| Cr VI . . . | 1821,5 | 14,15 | 9,85 | 19,98 | 4,02 |
| Mn VII. . . | 2464,7 | 15,25 | 9,75 | 20,19 | 4,81 |
| | 5. Periode: $(5\,^2P_{1/2} - 5\,^2P_{3/2})$ | | | | |
| Rb I . . . . | 237,60 | 10,04 | 26,96 | 31,23 | 5,77 |
| Sr II . . . . | 801,46 | 13,60 | 24,40 | 34,81 | 3,19 |
| Yt III . . . | 1553,7 | 16,05 | 22,95 | 36,29 | 2,71 |
| Zr IV. . . . | 2484,9 | 18,05 | 21,95 | 37,10 | 2,90 |
| | 6. Periode: $(6\,^2P_{1/2} - 6\,^2P_{3/2})$ | | | | |
| Cs I . . . . | 554,0 | 14,23 | 40,77 | 49,55 | 5,45 |
| Ba II . . . | 1690,9 | 18,81 | 37,19 | 53,88 | 2,12 |
| La III . . . | 3095,7 | 21,76 | 35,24 | 55,52 | 1,48 |
| Ce IV . . . | 4707,0 | 24,30 | 33,70 | 56,05 | 1,95 |

Die Landésche Formel erlaubt in vielen Fällen eine wesentlich bessere Darstellung der experimentellen Daten als die Sommerfeldsche Formel, wie man auch aus der einer Arbeit von R. C. Gibbs und H. E. White entnommenen diesbezüglichen Tabelle XVII ersehen kann. Die Landésche Formel hat jedoch den praktisch bedeutsamen Nachteil, daß bei ihrer Benutzung zur Berechnung einer Termaufspaltung die Termwerte selbst bekannt sein müssen. Bei der Untersuchung der höheren optischen Funkenspektren benutzt man daher trotz der größeren Ungenauigkeit häufiger die alte Sommerfeldsche Formel.

Abb. 55. Termaufspaltung eines alkaliähnlichen Spektrums

Auf moderner quantenmechanischer Grundlage haben W. Heisenberg und P. Jordan (264) strenge Ableitungen der Formeln für die regulären und irregulären Dubletts gegeben. Für die Energie der verschiedenen Terme eines Atoms mit $Z$-facher Kernladung und nur einem Valenzelektron (alkaliähnliches Ion) lautet die vollständige quantenmechanische Formel:

$$\frac{W}{R \cdot h} = \frac{(Z - s_{n,\,l})^2}{n^2} + \alpha^2 \cdot \frac{(Z - d_{n,\,l,\,j})^4}{n^3} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4\,n} \right)$$
$$- \alpha^2 \cdot \frac{(Z - d'_{n,\,l,\,j})^4 \cdot j\,(j+1) - l\,(l+1) - s\,(s-1)}{n^3 \cdot 2\,l\,(l + \frac{1}{2})\,(l+1)}\,.$$

In derselben ist $\alpha$ wieder die Feinstrukturkonstante, $s_{n,\,l}$ bzw. $d_{n,\,l,\,j}$ sind Abschirmungskonstanten für die verschiedenen Elektronenbahnen. Die nach dieser Formel sich berechnenden Termwerte des Alkalispektrums sind in der Abb. 55 dargestellt, aus der man auch mit besonderer Deutlichkeit ersieht, wie in der

bereits erwähnten Weise die regulären und die irregulären Dubletts aus der Aufspaltung der einfachen Balmerterme nach den verschiedenen zugehörenden $l$- und $j$-Werten hervorgehen und wie das Gesamtspektrum dann als eine Folge von einander abwechselnden regulären und irregulären Dubletts erscheint.

**3. Verschiedene Gesetzmäßigkeiten für Sonderfälle (verbotene Linien, Interkombinationen, Zeeman- und Starkeffekt, Hyperfeinstruktur und Isotopie, Anregung innerer Elektronen).** Nachdem in den beiden vorangegangenen Kapiteln die wichtigsten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten und Erscheinungsformen der kurzwelligen Atom- und Ionenspektren behandelt worden sind, scheint es notwendig, noch kurz eine Reihe von Sonderfällen zu betrachten, die teils unmittelbar vakuumspektroskopisches Interesse haben, teils wenigstens bei besonderen vakuumspektroskopischen Fragestellungen eine Rolle spielen.

In den Spektren der galaktischen Nebel kennt man seit langem eine Reihe von intensiven Spektrallinien, die man bis vor wenigen Jahren keinem bekannten irdischen Element zuordnen konnte, da alle Versuche einer Erzeugung dieser Linien im Laboratorium fehlschlugen. Man hatte daher bereits ein hypothetisches Element „Nebulium" vorgeschlagen, das nur in jenen Sternnebeln, nicht aber auf der Erde vorkommen sollte und dessen Atome die Träger jener unbekannten Spektrallinien sein sollten. Es ist ein besonderes Verdienst der Vakuumspektroskopie, nachgewiesen zu haben, daß es sich bei diesen Nebellinien um normalerweise verbotene Übergänge zwischen Termen der hochionisierten Atome von bekannten irdischen Elementen handelt. I. S. Bowen stellte als erster die Übereinstimmung der Frequenzen derartiger Linien mit gewissen Frequenzdifferenzen in den Termsystemen bekannter kurzwelliger Spektren fest und sprach darauf 1927 die seitdem als „Bowensche Hypothese" bekannt gewordene und heute als völlig gesichert zu betrachtende Vermutung aus, daß die Linien des „Nebuliums" von metastabilen Zuständen ausgehende „verbotene" Übergänge sind und in der Hauptsache den Spektren des O II, O III, S II und N II angehören. In dem ersten Kapitel dieses Abschnittes war bereits erwähnt worden, daß normalerweise nur solche Übergänge auftreten, die zu einer elektrischen Dipolstrahlung Anlaß geben, und die verschiedenen für diese Übergänge maßgeblichen Auswahlregeln waren dabei angegeben

worden. Linien, die diese Auswahlregeln verletzenden Übergängen angehören, werden allgemein als „verbotene" Linien bezeichnet. Je nachdem, welche der genannten Auswahlregeln verletzt werden, hat man verschiedene Arten von verbotenen Linien zu unterscheiden, die sich vor allem auch hinsichtlich der Anregungsbedingungen, unter denen es gelingt, derartige Linien zu erhalten, als durchaus verschieden erweisen. Liegt beispielsweise die normale Russell-Saunderskopplung vor und sind alle Auswahlregeln außer der für die Nebenquantenzahl $L$ erfüllt, so erweist es sich, daß die entsprechenden verbotenen Linien durch Anwendung genügend starker elektrischer Felder erhalten werden können. Es sind dies die bekannten Stark-Kochschen Linien (265), die vor allem im Sichtbaren, aber auch im Gebiet des Vakuumultravioletts verschiedentlich beobachtet worden sind. Beispielsweise fanden so Th. Lyman (31), P. G. Kruger (266) und neuerdings unter völlig definierten elektrischen Bedingungen H. Bomke (86) im extrem kurzwelligen Bogenspektrum des Heliums (Parhelium, Singulettsystem des He I) derartige Linien auf, die den durch die Auswahlregel $\Delta L = \pm 1$ verbotenen Serien $1\,^1S - m\,^1S$ und $1\,^1S - m\,^1D$ angehören. In ähnlicher Weise können bei Einwirkung starker Magnetfelder Linien auftreten, für die die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ nicht mehr gilt. In diesen Fällen handelt es sich um durch die Einwirkung der elektrischen oder magnetischen Felder „erzwungene" Dipolstrahlung, die entsprechenden Linien sind daher auch relativ leicht im Laboratorium zu erhalten. Eine andere Art von verbotenen Linien stellen die sogenannten Interkombinationslinien dar, die namentlich bei den schwereren Elementen oft in starker Intensität auftreten und auch in den kurzwelligen Vakuumspektren dieser Elemente in großer Zahl beobachtet werden können. Das Auftreten dieser Interkombinationslinien hat seinen Grund in der ebenfalls schon im ersten Kapitel dieses Abschnitts erwähnten Tatsache, daß die Auswahlregel $\Delta S = 0$ nur im Falle der strengen Russell-Saunderskopplung exakt gilt, diese Kopplungsart aber bei den schwereren Elementen in fortschreitendem Maße nur in erster Näherung erfüllt ist. Bei den leichtesten Elementen, Helium, Beryllium und Bor, konnten so niemals Interkombinationslinien gefunden werden, solche treten vielmehr erst vom Kohlenstoff ($Z = 6$) an auf. Ebenso wurden auch in

den höheren Funkenspektren der Reihen der He I-, Be I- und B I-artigen Ionen noch keine Interkombinationen beobachtet, dagegen in den Spektren N II und N III der C I-Reihe (117). Eine seinerzeit von Th. Lyman (31) im Spektrum des He I bei 591,5 Å aufgefundene und als Interkombinationslinie $1\,^1S - 2\,^3P$ gedeutete Linie, die diesen Angaben zu widersprechen schien, tritt bei Verwendung von völlig reinem Helium nicht auf (125) und muß nach H. B. Dorgelo und J. H. Abbink (267) vielmehr als eine Linie des bei den Versuchen in geringer Menge als Verunreinigung des Heliums meist vorhandenen Neons gedeutet werden. Schließlich können Übergänge nach den Auswahlregeln als Dipolstrahlung streng verboten sein und auch bei Anwendung von starken magnetischen und elektrischen Feldern nicht hervorgerufen werden, dagegen in Form einer schwachen Quadrupol- oder magnetischen Dipolstrahlung auftreten. Zu dieser Gruppe der verbotenen Linien gehören die schon oben erwähnten Nebellinien. Charakteristisch für dieselben ist, daß ihr oberer Term ein metastabiler Zustand ist, d. h. ein Zustand, von dem aus keinerlei erlaubte oder erzwungene Dipolübergänge nach energetisch tieferen Niveaus möglich sind. Ist das Atom einmal in einen derartigen angeregten metastabilen Zustand versetzt, so kann insbesondere auch eine Rückkehr in den Grundzustand im allgemeinen nur durch Zusammenstöße mit anderen Atomen und dabei stattfindende Energieabgabe auf dem Wege eines Stoßes zweiter Art oder auch in der Weise erfolgen, daß durch Stoß oder durch Lichtabsorption das Atom aus dem metastabilen Zustand zunächst in einen noch höher angeregten Zustand versetzt wird, von dem aus dann wieder erlaubte Dipolübergänge nach tieferen Zuständen möglich sind. Wie nun Bowen als erster erkannte, weisen auch diese metastabilen Terme eine endliche natürliche, wenn auch im allgemeinen sehr große Lebensdauer auf, nach deren Ablauf das Atom von selbst, ohne äußere Beeinflussung, unter Emission einer elektrischen Quadrupol- oder auch magnetischen Dipolstrahlung wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Man hat für die Lebensdauer derartiger metastabiler Terme Werte von der Größenordnung $10^{-2}$ bis 1 sec ermittelt, während normale angeregte Terme eine Lebensdauer von nur etwa $10^{-8}$ sec aufweisen. Aus diesem Unterschied in der Lebensdauer erklärt sich auch, daß diese Art der verbotenen Linien unter den normalen Anregungsbedingungen

im Laboratorium nicht oder nur sehr schwierig zu erzeugen ist, während dieselben Linien in den Spektren der genannten astronomischen Objekte, der planetarischen und der diffusen Nebel des Milchstraßensystems, mit erheblicher, oft sogar die erlaubten Linien dieser Spektren übertreffender Intensität auftreten. Es liegt dies daran, daß auch in den verdünnten Gasen einer Entladungsröhre die Gasdichte noch so erheblich ist, daß die erwähnte natürliche Lebensdauer der metastabilen Zustände groß ist im Vergleich zu der Zeitspanne zwischen zwei Zusammenstößen der Gasatome, und daß daher der Übergang aus dem metastabilen Zustand in einen normalen Zustand auf dem Wege eines strahlungslosen Stoßprozesses leicht erfolgen kann. In den erwähnten galaktischen Nebeln dagegen ist nach A. S. Eddington (271) die Dichte der Materie etwa von der Größenordnung $10^{-20}$ g/cm$^3$, so daß sich für die Zeitspanne zwischen zwei Zusammenstößen Werte von $10^4$ bis $10^6$ sec ergeben. Es kann also nach der Bowenschen Hypothese in diesen Objekten in der Tat eine ungestörte Emission der „verbotenen" Quadrupollinien stattfinden. Wegen der näheren Einzelheiten über die in den galaktischen Nebeln vorliegenden Anregungsbedingungen sei auf die monographische Darstellung dieser Fragen von F. Becker und W. Grotrian, „Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien" (272) verwiesen, wo insbesondere auch die gesamte diesbezügliche astrophysikalische Literatur angegeben ist. Über den Mechanismus der Anregung der verbotenen Linien in den Nebeln liegen qualitative und teilweise auch quantitative Theorien von H. Zanstra (273, 274, 275), sowie von I. S. Bowen (269, 276) vor, die durch die Erfahrungen über die räumliche Verteilung der verschiedenen Anregungsstufen im Innern der planetarischen Nebel gut bestätigt werden. Man muß, wie hier nur beiläufig erwähnt sei, danach annehmen, daß in diesen Nebeln durch photoelektrische Ionisation die Atome der verschiedenen Elemente hoch ionisiert werden und diese Ionen durch Wiedervereinigung mit freien Elektronen rekombinieren. Genaue Wellenlängenangaben für sämtliche bisher bekannten verbotenen Nebellinien findet man in den diesbezüglichen Listen von W. H. Wright (277, 278, 279). Eine sehr ausführliche, vor allem die physikalische Seite betonende Darstellung des augenblicklichen Standes der Forschung hat vor kurzem I. S. Bowen (280) in einem zusammenfassenden Bericht

gegeben. Unter anderem sind dort auch die genauen Auswahlregeln für Quadrupolstrahlung, magnetische Dipolstrahlung, Oktopolstrahlung usw. angegeben. Eine ausführliche theoretische Behandlung dieses Gegenstandes findet man auch bei A. Rubinowicz (281). Alle wichtigeren intensiv auftretenden Nebellinien konnten bereits im Sinne der Bowenschen Hypothese gedeutet und entsprechenden Übergängen hochionisierter Elemente zugeordnet werden. Beispielsweise konnten so die beiden stärksten Nebellinien, die bei 5006,8 und 4958,9 Å liegen und als $N_1$ und $N_2$ bezeichnet werden, bereits 1928 von Bowen dem O III zu-

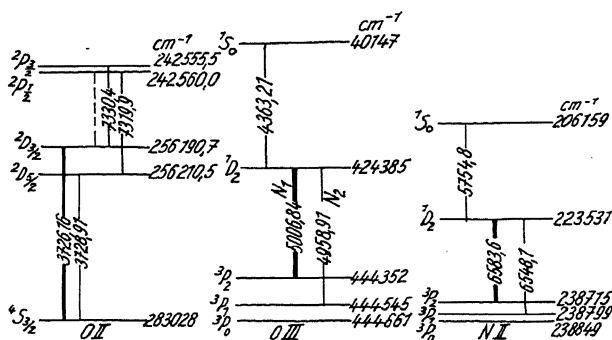



Abb. 56. Schema der tiefen Terme von O II, O III und N II und Entstehung einiger der häufigsten Nebellinien

geordnet werden, desgleichen eine weitere starke Nebellinie bei 4363 Å. Entsprechend wurden die starken Linien 6583, 6548 und 5754 Å verbotenen Übergängen im Spektrum des N II zugeordnet und schließlich die bekannte rote Nebuliumlinie 7325 Å sowie zwei weitere im Glasultraviolett liegende verbotene Linien dem O II. In der nebenstehenden Abb. 56 sind die entsprechenden tiefen Terme der drei erwähnten Ionen dargestellt und die genannten verbotenen Linien sowie einige weitere diesen Ionen angehörende Nebellinien eingetragen. Beiläufig mag erwähnt sein, daß neuerdings H. Nagaoka und T. Futagami (282) in einem Sauerstoffentladungsrohr die genannten Nebellinien $N_1$ und $N_2$ auch im Laboratorium erzeugen konnten. Auch die bekannte grüne Nordlichtlinie 5577,35 Å ist von J. C. McLennan, J. H. McLeod und W. C. Quarrie (283) im Sinne der Bowen-

schen Hypothese als Kombination der tiefen metastabilen Terme $^1D_2$ und $^1S_0$ des neutralen Sauerstoffatoms O I gedeutet und daraufhin von McLennan und H. J. C. Ireton (284) im Laboratorium mit Hilfe einer Glimmentladung durch nur Spuren von Sauerstoff enthaltendes Argon künstlich erzeugt worden. Die Anregung erfolgt dabei in der Weise, daß durch Stöße zweiter Art die Energie von angeregten Argonatomen auf $O_2$-Moleküle übertragen wird, die dadurch dissoziiert und angeregt werden. Im Falle der grünen Nordlichtlinie ist verschiedentlich diskutiert worden, ob es sich bei dieser Strahlung nicht eventuell um eine unter der Einwirkung interatomarer elektrischer Felder erzwungene elektrische Dipolstrahlung handeln könne. In ähnlicher Weise hat M. Saha (285) einmal vermutet, daß auch die meisten Nebellinien durch starke elektrische Felder in den galaktischen Objekten entstehen sollten. Sowohl die neueren astrophysikalischen Ergebnisse über Struktur und Aufbau der Nebel, wie auch die direkte physikalische Erforschung der Emission der verbotenen Nebellinien haben jedoch diese Möglichkeit ausgeschlossen und eindeutig zugunsten einer Quadrupolnatur der in Frage stehenden Strahlungen entschieden. L. D. Huff und W. V. Houston (286) berechnen so beispielsweise, daß im Falle der verbotenen Nebellinien die zur Erzeugung einer erzwungenen elektrischen Dipolstrahlung notwendigen elektrischen Felder um Größenordnungen höher liegen als die Feldstärkenwerte, die in elektrischen Entladungen und als intermolekulare Felder auftreten können. A. Rubinowicz (287) leitet auf Grund quantentheoretischer Betrachtungen quantitative Formeln für die Interferenzfähigkeit der Quadrupolstrahlung ab, die wegen der langen Lebensdauer der metastabilen Zustände sehr viel größer ist als die einer normalen Dipolstrahlung, so daß auf Grund von Interferenzmessungen grundsätzlich eine direkte Feststellung der Entstehungsursache der betrachteten Linie möglich ist. Einfacher noch ist eine solche Entscheidung durch Beobachtung der Zeemanaufspaltung im transversalen Magnetfeld zu treffen, wie dies beispielsweise von R. Frerichs und J. S. Campbell (288) für die grüne Nordlichtlinie ausgeführt wurde. Die genauen Formeln für die im Falle der Quadrupolstrahlung auftretenden Zeemanaufspaltungen findet man in einer ausführlichen Darstellung von A. Rubinowicz und J. Blaton (289), „Die

Quadrupolstrahlung". Weitere schwächere, in Nebelspektren auftretende Linien, deren Ursprung ebenfalls lange unbekannt war, konnten in den letzten Jahren ebenfalls als Quadrupolübergänge gedeutet und den Spektren des O I, S II und S III, Na IV und Ne III zugeordnet werden (272). Beispielsweise gehören so die verhältnismäßig starken Nebellinien 3967,5 und 3868,7 Å nach J. C. Boyce, D. H. Menzel und C. H. Payne (290) dem Ne III an, ferner die Nebellinie 4725 Å nach J. C. Boyce (291) als Übergang $^2D_0 - {}^2P_0$ dem N I-artigen Ne IV-Spektrum. Einige noch unklassifizierte Linien in den Spektren der Novae, sowie vor allem die bis heute noch unerklärten Koronalinien werden mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls als verbotene Linien im Sinne der Bowenschen Hypothese ihre Deutung finden. Nach I. S. Bowen (280) ist es möglich, daß die Träger dieser Linien wenigstens zum Teil hochionisierte Atome schwererer Elemente sind. Eine Entscheidung dieser Fragen wird vermutlich aber erst zu treffen sein, wenn die im kurzwelligen Vakuumultraviolett liegenden Spektren der vor allem dafür in Frage kommenden hochionisierten Atome des Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Cu und Zn und eventuell noch schwererer Elemente restlos analysiert worden sind.

Im Zuge der in den letzten Jahren erzielten bedeutenden technischen Fortschritte, die in dem vorangehenden Abschnitt ausführlich dargestellt wurden und die es ermöglichen, auch im Gebiet des Vakuumultravioletts mit großem Auflösungsvermögen zu arbeiten, haben ferner eine Reihe von Effekten und Erscheinungen, deren Beobachtung früher auf das langwellige Spektralgebiet beschränkt war, auch für die vakuumspektroskopische Forschung ein gewisses Interesse erlangt, so daß es nützlich erscheint, diese Erscheinungen hier wenigstens kurz zu streifen. Es handelt sich vor allem um die Erscheinungen des Stark- und des Zeemaneffektes, sowie um die durch Kernspin und Isotopie verursachte Hyperfeinstruktur der Spektrallinien. Der Nachweis der Starkaufspaltung an den Gliedern der Lymanserie gelang erstmalig R. Frerichs (85), der zunächst den Transversaleffekt, danach mit H. Bomke (201, 202) auch den Longitudinaleffekt an dieser Serie untersuchte, wobei u. a. die von J. Stark (292) zunächst an der Balmerserie des Wasserstoffs beobachteten Erscheinungen einer Axialität der Lichtemission im elektrischen Längsfeld auch an den ultravioletten Wasserstofflinien bestätigt

werden konnten. Die elektrische Aufspaltung der Lymanlinien konnte später von H. Bomke (86) bis zu einer Höchstfeldstärke von 1,31 Mill. Volt/cm untersucht und die Gültigkeit der bekannten Gesetzmäßigkeiten des linearen Starkeffektes bis zu diesen extremen Versuchsbedingungen nachgeprüft werden. Für den Nachweis eines Starkeffektes im Gebiet des kurzwelligen Ultravioletts ist die Lymanserie des Wasserstoffs besonders geeignet, da nur beim Wasserstoff und den wasserstoffähnlichen Ionen ein linearer, bereits bei mittleren Feldstärken großer Aufspaltungseffekt auftritt. Es liegt dies daran, daß in diesen Systemen mit nur einem einzigen Elektron infolge des Fehlens jeglicher Abschirmung die Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl $n$, aber verschiedenem Wert von $L$, miteinander entartet sind und erst unter Einwirkung des elektrischen Feldes getrennt werden. Es spaltet daher jedes Niveau mit der Hauptquantenzahl $n$ in $(2n - 1)$ äquidistante Terme auf, die symmetrisch zum ursprünglichen Term liegen und deren Aufspaltung linear mit der Feldstärke wächst. Die Untersuchung der Aufspaltung der Lymanserie ist daher auch insofern bemerkenswert, als der untere Term $(n = 1)$ dort nicht aufgespalten wird und somit die gemessenen Linienaufspaltungen der Lymanserie direkt die Aufspaltung der oberen Terme darstellen, während im Falle der anderen Wasserstoffserien naturgemäß nur die Differenzen der entsprechenden Termaufspaltungen in Erscheinung treten können. Für die Verschiebung der einzelnen Komponenten einer Linie der wasserstoffähnlichen Spektren gilt die Formel:

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{0{,}0645}{Z} \cdot E \cdot N \ (\mathrm{cm}^{-1}),$$

in der $Z$ die Kernladungszahl des betreffenden Atoms oder Ions, $E$ die in Kilovolt/cm gemessene Feldstärke, $N$ die Nummer der betrachteten Komponente ist. ($N = n' n'_F - n'' n''_F$, wobei $n'$ und $n'_F$ bzw. $n''$ und $n''_F$ die Hauptquantenzahl sowie die „Starkeffektquantenzahl" des oberen und des unteren Termes sind.) Wie man aus dieser Formel ersieht, nimmt die Aufspaltung mit steigender Kernladungszahl ab. Da zudem auch die entsprechenden Linien der wasserstoffähnlichen Ionen bei sehr kurzen Wellenlängen liegen, wo das Auflösungsvermögen der Spektralapparate viel geringer ist als im Gebiet der Lymanserie,

dürfte die Auffindung weiterer linearer Starkeffekte im Vakuumultraviolett erhebliche Schwierigkeiten bereiten, doch erscheint eine Untersuchung dieser Frage zumindest im Falle des He II noch als möglich. Quadratische Starkaufspaltungen, die allgemein bei den nicht wasserstoffähnlichen Atomen und Ionen auftreten, sind im Gebiet des Vakuumultravioletts bisher noch nicht nachgewiesen worden. Ein Versuch dazu wurde von H. Bomke (86) unternommen, der die Grundserie des Parheliums $1\,{}^1S - m\,{}^1P$, deren stärkste Linie die bekannte ultraviolette Heliumresonanzlinie 584,4 Å ist, bei Einwirkung hoher elektrischer Felder untersuchte. Es gelang jedoch nicht, die von der Theorie vorausgesagten hohen Feldstärken, bei denen die Aufspaltung hätte merkbar werden müssen, völlig zu erreichen. Da jedoch gegebenenfalls dieser und ähnliche Versuche bei wesentlich höherem Auflösungsvermögen angestellt werden können, sei die in erster Näherung für den quadratischen Aufspaltungseffekt gültige Beckersche Formel (293)

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = 6{,}19\cdot 10^{-9}\cdot\frac{E^2\cdot n^{-6}}{\delta}\cdot B$$

angegeben, in der $E$ die in Kilovolt/cm gemessene elektrische Feldstärke, $B$ eine von den Quantenzahlen des betrachteten Terms abhängige, jedoch nicht sehr von eins verschiedene Größe, $n$ die Laufzahl des Terms, die nicht notwendig mit der wahren Hauptquantenzahl übereinstimmen muß, und $\delta$ eine als „Termdefekt" bezeichnete, die Abweichung von der Wasserstoffähnlichkeit darstellende Größe ist. Der Termdefekt $\delta$ ergibt sich dabei zu

$$\delta = 1 - \frac{\text{Term}}{\frac{R}{n^2}}\,.$$

Wegen näherer Einzelheiten sowohl des linearen wie des quadratischen Effektes, beispielsweise auch wegen der Polarisationsverhältnisse, sei auf die eingehenden Darstellungen in den Handbuchartikeln von J. Stark (265) sowie auch von R. Ladenburg (294) verwiesen. Insbesondere in dem Artikel von Stark finden sich auch ausführliche Angaben über die verschiedenen experimentellen Untersuchungsmethoden. Eine moderne quantenmechanische Behandlung des linearen und quadratischen Starkeffektes findet man in dem ausführlichen Handbuchartikel von

H. Bethe (295), „Quantenmechanik der Ein- und Zweielektronenprobleme".

Zeemanaufspaltungen wurden im Gebiet des Vakuumultravioletts von P. Lacroute (176) im Spektrum des Broms und des Jods festgestellt. Bei Verwendung eines Magnetfeldes von 23000 Gauß konnten in dem Spektralgebiet zwischen 649 und 2281 Å die Zeemanaufspaltungen von 26 Br I-Linien, 182 Br II-Linien sowie 244 J II-Linien gemessen und daraus u. a. die $g$-Faktoren für 20 tiefe Terme des Br I ermittelt werden. Für das Kernmoment des Broms ergab sich aus diesen Messungen in Übereinstimmung mit den bekannten Befunden im Sichtbaren ein Wert von $^5/_2$. Unter der Einwirkung eines Magnetfeldes spaltet jeder Term mit der inneren Quantenzahl $J$ in $(2J + 1)$ Komponenten auf, für deren Energie allgemein die Formel

$$T = T_0 + M \cdot H \cdot a \cdot g \quad (\text{cm}^{-1})$$

gilt, in der $T$ der ursprüngliche, unaufgespaltene Term, $H$ das in Gauss zu messende Magnetfeld, $a = 4{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{Gauss}^{-1}$ eine als Rungesche Konstante bezeichnete Zahl, $g$ der bekannte Landésche $g$-Faktor und $M$ die magnetische oder Richtungsquantenzahl ist, die zur Charakterisierung der Einstellung des Vektors $J$ im Magnetfeld dient und die in die Feldrichtung fallende Komponente von $J$ mißt. Für den Landéschen $g$-Faktor gilt die Beziehung

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

in der $J$, $L$ und $S$ die für den betrachteten Term maßgeblichen Quantenzahlen sind. Für die Kombination der beiderseitigen Komponenten zweier im Magnetfeld aufgespaltener Terme gilt die Auswahlregel

$$\Delta M = 0, \ \pm 1,$$

wobei jedoch der Übergang $M = 0 \dashrightarrow M' = 0$ für $\Delta J = 0$ verboten ist. Linien, die Übergängen mit $\Delta M = 0$ entsprechen, sind bei transversaler Beobachtung parallel zum Magnetfeld polarisiert, und entsprechend Linien mit $\Delta M = \pm 1$ senkrecht zum Feld. Aus der Formel für den $g$-Faktor ersieht man, daß bei Singulettlinien der $g$-Faktor gleich eins ist. Es fallen dann, wie man sich leicht überzeugt, jeweils die verschiedenen Übergänge mit $\Delta M = +1$, $\Delta M = 0$, sowie mit $\Delta M = -1$ energetisch

zusammen und man erhält das normale klassische Lorentz-triplett, während in allen anderen Fällen $g$ von eins verschieden ist und dementsprechend ein komplizierteres Aufspaltungsbild erscheint (anomaler Zeemaneffekt). Diese Betrachtungen gelten jedoch, wie ausdrücklich bemerkt sein muß, nur bei nicht zu starken Magnetfeldern und auch nur für den Fall der Russell-Saunderskopplung. Bei genügend starken Magnetfeldern tritt Entkopplung des $L$- und $S$-Vektors ein und es ergibt sich dann die bekannte Erscheinung des Paschen-Back-Effektes. Ebenso ergeben sich abweichende Zeemanaufspaltungen für den Fall der $j, j$-Kopplung, sowie in dem oben schon betrachteten Fall der Quadrupol- und der magnetischen Dipolstrahlung, auf die jedoch nicht näher eingegangen sein soll. Wegen näherer Einzelheiten sei nötigenfalls auf die schon am Eingang dieses Abschnittes zitierten Werke, insbesondere auf die Darstellungen von E. Back und A. Landé (250), sowie von E. Back (296) verwiesen. Obwohl bisher außer der oben erwähnten Arbeit von Lacroute Untersuchungen des Zeemaneffektes im Gebiet des Vakuumultravioletts noch nicht vorliegen, ist doch anzunehmen, daß derartige Untersuchungen in Zukunft öfter ausgeführt werden, da es auf Grund der Kenntnis der Zeemanstruktur unter Umständen möglich ist, Vakuumlinien ohne genaue Feststellung ihres Termwertes sicher einzuordnen.

Auch Untersuchungen der Hyperfeinstruktur haben im Arbeitsgebiet der Vakuumspektroskopie bereits zur Diskussion gestanden. Es handelte sich dabei sowohl um Untersuchungen des Isotopieeffektes als auch um solche von Kernmomenten. St. S. Ballard und H. E. White (297) konnten so mit Hilfe eines 3-m-Gitters mit streifendem Einfall an den ersten 6 Gliedern der Lymanserie des Wasserstoffs das theoretisch zu erwartende enge Isotopendublett auflösen. Die gefundene Aufspaltung ergab sich bis auf $^2/_{1000}$ Å genau in Übereinstimmung mit dem bei Zugrundelegung des Bainbridgeschen Atomgewichtswertes aus der modifizierten Bohrschen Formel

$$\Delta\nu = (R_{^1H} - R_{^2H})\left(1 - \frac{1}{n^2}\right),$$

$$\left(R_M = R_\infty \cdot \frac{M}{M+m}\right)$$

erhaltenen Aufspaltungswert ($R_\infty$ = Rydbergkonstante bei unendlich schwerem Kern = 109737,11 $cm^{-1}$, $m$ = Elektronenmasse, $M$ = Kernmasse). Im Falle schwererer Elemente tritt nach H. Schüler und J. E. Keyston (298) ein anderer, nicht auf die Mitbewegung des Kernes zurückzuführender Isotopieeffekt in Erscheinung, der etwa von der Größenordnung des Kernspins ist. Im Vakuumgebiet ist dieser Effekt wegen seiner Kleinheit bisher noch nicht beobachtet worden. Ebenso ist es wegen der im allgemeinen sehr geringfügigen, durch den Kernspin bewirkten Hyperfeinstrukturaufspaltung bisher nur in einem Sonderfall gelungen, dieselbe im Vakuumultraviolett nachzuweisen. G. Arvidsson (299) fand so Kernspinaufspaltungen an verschiedenen kurzwelligen Linien des Tl III, Tl IV und Bi III. Die Größe der Aufspaltungen betrug dabei etwa 3—6 $cm^{-1}$, ein im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Vakuumspektrographen bereits sehr kleiner Betrag, verglichen mit der normalerweise durch den Kernspin bewirkten Aufspaltung jedoch ein außerordentlich hoher Wert, denn es treten dort sonst im allgemeinen nur sehr kleine Linienabstände, bis zu $10^{-2}$ $cm^{-1}$ herab, auf. Wegen näherer Einzelheiten über Wesen und Gesetzmäßigkeiten der Kernspinhyperfeinstruktur sei auf die monographische Darstellung von H. Kallmann und H. Schüler (300), „Hyperfeinstruktur und Atombau" verwiesen.

Schließlich muß noch eine interessante Art der kurzwelligen optischen Spektren kurz betrachtet werden, die in den letzten Jahren mit Hilfe der modernen vakuumspektroskopischen Untersuchungsmethoden aufgefunden werden konnte. Die normalen optischen Spektren, die bisher betrachtet worden sind, entstehen bekanntlich in der Weise, daß ein oder mehrere Elektronen der äußersten, nicht abgeschlossenen Untergruppe, die Valenzelektronen, angeregt werden. Es ist nun aber auch möglich, daß Elektronen der unter den Valenzelektronen liegenden Elektronengruppen angeregt werden, während die Konfiguration der Valenzelektronen selbst dabei ungeändert bleibt. Es handelt sich bei diesen Spektren somit um einen ähnlichen Mechanismus, wie man ihn für die Emission der Röntgenspektren anzunehmen hat. Bei den eigentlichen Röntgenspektren sind es insbesondere die Elektronen der innersten, energetisch sehr tief liegenden

Schalen, die durch Absorption eines Quants oder durch Stoß eines Elektrons angeregt werden, während bei den hier in Rede stehenden optischen Spektren innerer Elektronen die unmittelbar unter den Valenzelektronen liegenden Schalen wirksam sind. Insbesondere handelt es sich in den meisten derartigen Fällen um Elektronen, die dieselbe Hauptquantenzahl aufweisen wie die Valenzelektronen, und die somit einer der bereits abgeschlossenen Untergruppen der letzten Schale angehören. Die Spektren, die man derart an einem neutralen Atom aus der Anregung der Elektronen der unter den Valenzelektronen liegenden abgeschlossenen Untergruppen erhält, liegen bereits jenseits der kurzwelligen Grenze des normalen Bogenspektrums des betreffenden Elementes. Erstmalig wurde so von R. Frerichs (301) im Spektrum des O I ein Term gefunden, der über der Ionisierungsgrenze des Sauerstoffatoms liegt und der im Sinne der vorstehenden Ausführungen der Anregung eines inneren Elektrons zugeschrieben werden muß. In ähnlicher Weise hat F. Paschen (302) im Spektrum des Al I, dessen Grundzustand $3\,s^2\,3\,p$ ist, mehrere zu den Konfigurationen $3\,s\;3\,p\;m\,s$ und $3\,s\;3\,p\;m\,d$ gehörende Terme fixieren können. In den Spektren von Na III, Mg IV, Al V sowie C III, N IV und O V haben ferner J. Söderqvist (303) und B. Edlén (304) ebenfalls von der Anregung innerer Elektronen herrührende „negative“ Terme festgestellt. In den bisher erwähnten Fällen handelte es sich um Linien, die in Emission auftreten. Die entsprechenden Terme liegen immerhin nicht sehr weit über der normalen Ionisierungsgrenze, der größte in Emission gefundene derartige negative Termwert beträgt etwa 15000 $\mathrm{cm}^{-1}$. Es liegt dies im wesentlichen daran, daß bei der üblichen Anregung mittels Elektronenstoß bei gasförmigen Atomen wesentlich leichter mehrere äußere Elektronen angeregt werden als ein inneres Elektron. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei Anregung durch Einstrahlung kurzwelligen Lichtes, wie erstmalig von H. Beutler (210) erkannt wurde. Es gelingt bei dieser Methode wegen der geringen Lichtstärke zwar nicht, die entsprechenden Linien als Fluoreszenzstrahlung in Emission nachzuweisen, sondern man untersucht die entsprechenden Spektren aus der Anregung innerer Elektronen dann nach dem Vorgange von H. Beutler in Absorption. Bei Benutzung des bereits im vorhergehenden Abschnitt dieser Darstellung be-

schriebenen Hopfieldschen Heliumkontinuums gelang es Beutler, dessen grundlegenden diesbezüglichen Untersuchungen man in der Hauptsache die heutige bereits sehr eingehende Kenntnis der neuen Spektren verdankt, bis etwa 600 Å herab eine große Anzahl von derartigen auf der Anregung innerer Elektronen beruhenden Absorptionsspektren zu beobachten, die sehr weit, bis zu 135000 $cm^{-1}$, über der gewöhnlichen Ionisierungsgrenze liegen. Zur Kennzeichnung der neuen Spektren hat Beutler (210) eine besondere zweckdienliche Terminologie eingeführt, die in der Folge allgemein zur Darstellung von Termen aus der Anregung innerer Elektronen angenommen worden ist. Es werden danach die normalen Bogenspektren der neutralen Atome als Ia-Spektren bezeichnet. Entsprechend wird ein Spektrum als Ib-Spektrum bezeichnet, wenn bei unveränderter Konfiguration der Valenzelektronen ein Elektron der unmittelbar darunterliegenden Untergruppe angeregt wird. Sinngemäß werden, wenn noch tiefer liegende Gruppen zur Anregung kommen, die entsprechenden Spektren als c-, d-, e- . . . Spektren bezeichnet. Selbstverständlich braucht es sich bei Anregung von b-, c- usw. Spektren nicht um das neutrale Atom zu handeln und man hat jene Spektren dann sinngemäß als IIb-, IIc-, IIIb-, IIIc- usw. Spektren zu bezeichnen. Grundsätzlich ist eine Ausdehnung dieser Bezeichnungsweise bis auf die Röntgenspektren möglich. Eine von D. Coster und J. H. van der Tuuk (305) in der $K$-Röntgenabsorptionskante des Argons gefundene Feinstruktur, die nach diesen Autoren dem Übergang des $K$-Elektrons aus der $K$-Schale in das erste freie Niveau ($N$-Schale im Falle des Argons) und höhere Niveaus entspricht, wäre nach der Beutlerschen Bezeichnungsweise das Ie-Spektrum des Argons. Durch die im nachstehenden aufgeführten Untersuchungen Beutlers und seiner Mitarbeiter ergaben sich vollständige Bestätigungen der nach der Theorie der Atomspektren für die Spektren aus der Anregung innerer Elektronen zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten. Insbesondere erbrachte so die Analyse der in Rede stehenden neuen Spektren den Beweis für die Voraussage, daß die Grenzen der b-Spektren mit angeregten Termen aus dem nächsthöheren Funkenspektrum desselben Elementes übereinstimmen müssen. Man übersieht diese und weitere Zusammenhänge sofort bei Betrachtung des Termschemas in Abb. 57, das

nach Beutler die Verhältnisse für ein Alkaliatom schematisch darstellt. Der Grundzustand des neutralen Alkaliatoms ist bekanntlich $p^6\,s$. Das normale Bogenspektrum entsteht durch stufenweise Anregung des $s$-Elektrons, mit der Konfiguration $p^6$ als Grenze und Grundzustand des Ions. Durch weitere Anregung erhält man dann den angeregten Zustand $p^5\,s$, der sich so in normaler Weise als angeregter Term des ersten Funkenspektrums manifestiert. Wie man aus der Abbildung erkennt, ist es indessen möglich, statt in den zwei angegebenen aufeinanderfolgenden Schritten auch in einem einzigen Schritt direkt von dem Grundzustand des neutralen Atoms aus zu demselben Term zu gelangen, indem man eins der inneren $p$-Elektronen aus dem Atom entfernt. Es müssen also die neuen b-Spektren gegen angeregte Terme des normalen Funkenspektrums konvergieren. Diese einfache Gesetzmäßigkeit gilt jedoch, wie besonders betont werden muß, nur für den hier zugrunde gelegten einfachsten Fall, daß im neutralen Atom nur ein Valenzelektron vorhanden ist. Sind dagegen, wie beispielsweise im Fall des Zn, Hg oder Cd, zwei äußere Elektronen (Valenzelektronen) vorhanden (bei den genannten Elementen die Konfiguration $d^{10}\,s^2$), dann ist im Grundterm des einfach ionisierten Ions eins der beiden Valenzelektronen noch erhalten ($d^{10}\,s$) und es ergeben sich bei Anregung des Funkenspektrums Terme der Konfiguration $d^{10}\,m\,l$, während die Grenze des Ib-Spektrums, $d^9\,s^2$, jetzt nur durch Anregung eines inneren Elektrons, $d^{10}\,s \dashrightarrow d^9\,s^2$, erhalten werden kann. Wie man daraus ersieht, bildet also jetzt der Grenzterm des Ib-Spektrums einen angeregten Term

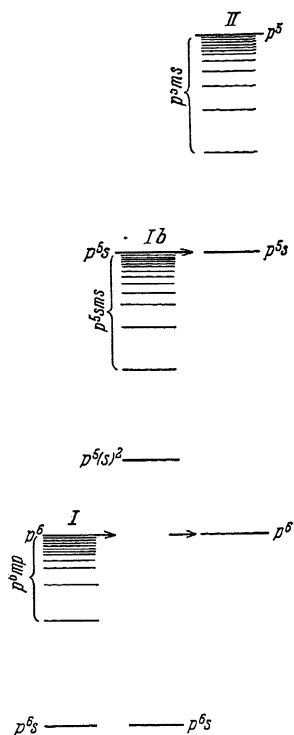



Abb. 57. Beziehungen eines Beutlerschen b-Spektrums zum normalen Bogen- und Funkenspektrum im Falle eines Alkaliatoms

des entsprechenden IIb-Spektrums. Entsprechend liegen die Verhältnisse bei den Erdalkalien Mg, Ca, Sr und Ba, deren Grundterme die Konfiguration $p^6 s^2$ besitzen, so daß nach dem Gesagten die Grenze des Ib-Spektrums gegen einen IIb-Term mit der Konfiguration $p^5 s^2$ konvergieren muß. Wegen der unterschiedlichen Multiplizitätsverhältnisse im Bogen- und im Funkenspektrum ist die feinere Termstruktur der Spektren aus der Anregung innerer Elektronen ziemlich kompliziert. Beispielsweise weist so das Ib-Spektrum eines Alkaliatoms insgesamt 17 Serien auf, die zu vier verschiedenen Grenzen konvergieren, und zwar gehört zu der Grenze $^1P_1$ ein Dublettsystem, während zu den Grenztermen $^3P_0$, $^3P_1$ und $^3P_2$ je ein Quartettsystem und ein Dublettsystem konvergieren. Alle Einzelheiten können, sofern man die Kopplungsbeziehungen bei der Anregung innerer Elektronen kennt, leicht aus der allgemeinen Hundschen Theorie (248) abgeleitet werden. Nach den Untersuchungen von Beutler liegen in den b-Spektren nicht die normalen Verhältnisse der Russell-Saunderskopplung, sondern kompliziertere Kopplungsarten vor. In vielen Fällen ergab sich $(j, j)$-Kopplung, bei der bekanntlich die Gesamtimpulse der Einzelelemente $j_1 = (l_1, s_1)$ und $j_2 = (l_2, s_2)$ und daraus der Gesamtimpuls $J = (j_1, j_2)$ zu bilden sind. Es gelten daher insbesondere in den b-Spektren die normalen Auswahlregeln für $\Delta L$ und $\Delta S$ nicht. Aus der Anzahl der Grenzen, sowie aus der Zahl der verschiedenen Serien in einem b- oder c-Spektrum kann man in den meisten Fällen bereits ohne genaue Kenntnis der Termwerte auf die vorliegende Kopplung schließen, doch sei auf diese Verhältnisse hier nicht näher eingegangen, sondern auf die ausführlichen Untersuchungen Beutlers verwiesen. Die Werte der neuen Terme können nach den Feststellungen Beutlers in guter Annäherung nach zwei Verfahren abgeschätzt werden, erstens, indem man nach einer von F. Paschen [s. Beutler (210)] angegebenen Methode das Ib-Spektrum mit dem Bogenspektrum des gleichen Elementes vergleicht, und zweitens, indem man nach dem Vorgang von D. Coster und J. H. van der Tuuk (305) das Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elementes heranzieht. Die Beobachtungen haben ferner ergeben, daß diejenigen Linien der b- und c-Spektren, die dicht oberhalb einer normalen Ionisierungsgrenze des betreffenden Atoms liegen, häufig unscharf und sogar

völlig diffus sind, während die weiter oberhalb liegenden Linien derselben Serien in normaler Schärfe und Intensität erscheinen. Die eingehenden Untersuchungen Beutlers haben ergeben, daß hier ein Resonanzeffekt zwischen den betreffenden Termen des b- oder c-Spektrums und dem Grenzkontinuum des normalen Spektrums vorliegt, der unter Umständen zu einem strahlungslosen Zerfall (Augereffekt) des in bezug auf ein inneres Elektron angeregten Atoms in ein Ion und ein freies Elektron führen kann. Die Diffusität und die geringe Intensität der betrachteten Linie ist dann ein direktes Maß für die Wahrscheinlichkeit einer derartigen Autoionisation. Zunächst ist klar, daß die Stärke einer solchen Autoionisation von der Intensität des betreffenden Grenzkontinuums an der Stelle der betrachteten b-Linie abhängt. Die Zerfallswahrscheinlichkeit ist direkt proportional der Intensität des Kontinuums an der gleichen Stelle und daher in den meisten Fällen einige Volt über der Ionisationsgrenze bereits wieder zu vernachlässigen. Nach den Feststellungen von Beutler (210) ist ein langsamer Abfall der Intensität des Grenzkontinuums jenseits der Ionisierungsgrenze lediglich bei den Edelgasen zu erwarten, bei denen danach starke Störungen der b- und c-Terme auch in weiterer Entfernung von der Ionisierungsgrenze vorausgesagt werden können. Die in Rede stehende Resonanzbeeinflussung der aus der Anregung innerer Elektronen entstandenen Terme findet jedoch nur statt, wenn die betreffenden Terme hinsichtlich ihrer Symmetriezahlen mit dem Kontinuum übereinstimmen, wobei man dem Kontinuum dieselben Werte der Impulse $S$, $J$, $L$ und der Spiegelungsfunktion beizulegen hat wie der Serie, an deren Grenze sich das Kontinuum anschließt. Diese Verhältnisse, die ganz analog den bekannten Erscheinungen der Prädissoziation von Molekülen sind, wurden vor allem von A. G. Shenstone (306) sehr eingehend theoretisch behandelt. In der angegebenen Shenstoneschen Originalarbeit findet man auch die genaue Formulierung der für die Autoionisation geltenden Auswahlregeln. Wegen der heute bereits ziemlich umfangreichen Untersuchungsergebnisse an einzelnen Elementen sei vor allem auf die Arbeiten aus dem Beutlerschen Laboratorium verwiesen, in denen man auch Angaben weiterer Literatur findet. Eingehend untersucht sind bisher: Das aus der Anregung der $(5\,d^{10})$-Schale

entstehende Ib-Spektrum des Hg von H. Beutler (307); ebenso von Beutler (308) das Cd Ib-Spektrum, bei welchem entsprechend die ($4\,d^{10}$)-Schale angeregt ist; von H. Beutler und K. Guggenheimer wurde untersucht das Zn Ib-Spektrum, bei welchem Anregung der ($3\,d^{10}$)-Schale vorliegt (309), ferner die K Ib-Resonanzlinien aus der Anregung von ($3\,p^6$) (310), sowie das Cs Ib-Spektrum aus der ($5\,p^6$)-Anregung (311); das Rb Ib-Spektrum [Anregung der ($4\,p^6$)-Schale] von H. Beutler (312); von H. Beutler und W. Demeter (313, 314) die Spektren Tl Ib und Tl Ic, bei welchen die Schalen ($6\,s^2$) bzw. ($5\,d^{10}$) angeregt sind. Im letzterwähnten Falle, Tl Ic, gelang es dabei, die erhaltenen Terme direkt mit den entsprechenden, aus der Analyse der ultraweichen Röntgenspektren bekannten Röntgentermen zu vergleichen und so einen neuen unmittelbaren Anschluß der optischen Spektren an das Röntgengebiet zu gewinnen.

4. **Einzeluntersuchungen der kurzwelligen Atomspektren der verschiedenen Elemente.** Wie bereits mehrfach in dieser Darstellung betont wurde, ist es im Rahmen dieses Buches nicht möglich, ausführlich auf die sehr zahlreichen vakuumspektroskopischen Untersuchungen an den verschiedenen Elementen des periodischen Systems einzugehen. Um jedoch dem an den Ergebnissen für ein einzelnes Element näher Interessierten Gelegenheit zu geben, schnell die Originalliteratur aufsuchen und dort sofort das Gewünschte finden zu können, sind in der nachstehenden Zusammenstellung, nach den Elementen des periodischen Systems geordnet, die hauptsächlichsten diesbezüglichen Arbeiten zusammengestellt. Diese Zusammenstellung erhebt nicht den Anspruch auf absolute Vollständigkeit, doch hofft der Verfasser, daß es ihm gelungen ist, alle wichtigeren, vor allem auch die neueren Arbeiten zusammenzutragen. Bei der Aufstellung dieses Kataloges ergab sich die Frage, nach welchem Gesichtspunkt derselbe zusammenzustellen sei. Auf Grund der im zweiten Kapitel dieses Abschnittes eingehend besprochenen, für die kurzwelligen Atomspektren charakteristischen Gesetzmäßigkeiten der isoelektronischen Reihen hätte man eine Darstellung der einzelnen Spektren nach isoelektronischen Reihen geordnet versuchen können. Nach längerem Schwanken hat sich der Verfasser jedoch trotz der theoretischen Vorzüge jenes Darstellungsverfahrens dazu

entschlossen, die Ordnung der verschiedenen Spektren in der Weise vorzunehmen, daß jeweils die verschiedenen Ionisationsstufen der einzelnen Elemente zusammengefaßt angegeben werden. Zwei praktische Erwägungen sprachen für die Nützlichkeit dieses Verfahrens. Einmal gelten die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der isoelektronischen Reihen, wie auch bereits eingehend diskutiert wurde, innerhalb gewisser Bereiche des periodischen Systems nicht oder nur mit derartigen Einschränkungen, daß die prinzipielle Einheitlichkeit einer Systematik auf Grund der Gesetze der isoelektronischen Reihen dadurch stark eingeschränkt werden würde. Zweitens sind trotz der heute bereits sehr umfangreichen vakuumspektroskopischen Literatur für zahlreiche kurzwellige Spektren noch wenig quantitative Untersuchungen und Analysen der in Rede stehenden kurzwelligen Spektren durchgeführt, so daß es unzweckmäßig erscheint, das in jenen Fällen vorhandene knappe Material durch eine Darstellung nach dem Gesichtspunkt der Verwandtschaft isoelektronischer Reihen noch weiter zu verzetteln. Zur Erleichterung der Übersicht und zur schnellen Orientierung über die Natur der Spektren, die in einem gegebenen Ionisationszustand von einem Element emittiert werden, dient die umfangreiche Darstellung der Tabelle XVIII, in der die Elektronenkonfiguration sowie der Grundterm der einzelnen Elemente des periodischen Systems in den verschiedenen Ionisierungszuständen sowie auch die jeweils zugehörende Ionisationsspannung angegeben ist. Man entnimmt aus dieser Tabelle u. a. auch in jedem Fall, ob und eventuell mit welchen Einschränkungen die Gesetze der isoelektronischen Reihen im einzelnen angewandt werden können. Die für die Tabelle benutzten Daten und Angaben sind im wesentlichen aus der sehr umfangreichen Termkompilation von R. F. Bacher und S. Goudsmit, „Atomic Energy States" (315), entnommen. In diesem Werk findet man insbesondere die Termwerte aller Atomspektren in den verschiedenen Ionisationsstufen angegeben, die bis etwa 1932 analysiert worden sind. Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der gesamten Literatur über Atom- und Ionenspektren aller Art, die ebenfalls das gesamte Material bis etwa 1932 umfaßt, findet man in der bibliographischen Zusammenstellung von R. C. Gibbs (316).

Tabelle XVIII

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H<br>1 | $1s\ ^2S_{1/2}$<br>13,530 V. | | | | | | | |
| He<br>2 | $1s^2\ ^1S_0$<br>24,465 V. | $1s\ ^2S_{1/2}$<br>54,144 V. | | | | | | |
| Li<br>3 | $1s^2\ 2s\ ^2S_{1/2}$<br>5,364 V. | $1s^2\ ^1S_0$<br>75,256 V. | $1s\ ^2S_{1/2}$<br>121,840 V. | | | | | |
| Be<br>4 | $1s^2\ 2s^2\ ^1S_0$<br>9,276 V. | $1s^2\ 2s\ ^2S_{1/2}$<br>18,119 V. | $1s^2\ ^1S_0$<br>153,108 V. | $1s\ ^2S_{1/2}$<br>216,628 V. | | | | |
| B<br>5 | .. $2s^2\ 2p\ ^2P_{1/2}$<br>8,245 V. | .. $2s^2\ ^1S_0$<br>24,998 V. | .. $2s\ ^2S_{1/2}$<br>37,740 V. | $1s^2\ ^1S_0$<br>258,028 V. | $1s\ ^2S_{1/2}$<br>338,528 V. | | | |
| C<br>6 | .. $2s^2\ 2p^2\ ^3P_0$<br>11,203 V. | .. $2s^2\ 2p\ ^2P_{1/2}$<br>24,260 V. | .. $2s^2\ ^1S_0$<br>47,637 V. | $1s^2\ 2s\ ^2S_{1/2}$<br>64,169 V. | $1s^2\ ^1S_0$<br>390,018 V. | $1s\ ^2S_{1/2}$<br>487,550 V. | | |
| N<br>7 | ... $2p^3\ ^4S_{3/2}$<br>14,460 V. | ... $2p^2\ ^3P_0$<br>29,443 V. | ... $2p\ ^2P_{1/2}$<br>47,201 V. | .. $2s^2\ ^1S_0$<br>77,038 V. | $1s^2\ 2s\ ^2S_{1/2}$<br>97,397 V. | $1s^2\ ^1S_0$<br>549,081 V. | $1s\ ^2S_{1/2}$<br>663,728 V. | |
| O<br>8 | ... $2p^4\ ^3P_2$<br>13,549 V. | ... $2p^3\ ^4S_{3/2}$<br>34,941 V. | ... $2p^2\ ^3P_0$<br>54,625 V. | ... $2p\ ^2P_{1/2}$<br>77,026 V. | $1s^2\ 2s^2\ ^1S_0$<br>113,298 V. | $1s^2\ 2s\ ^2S_{1/2}$<br>137,42 V. | $1s^2\ ^1S_0$<br>735,22 V. | |
| F<br>9 | ... $2p^5\ ^2P_{3/2}$<br>17,34 V. | ... $2p^4\ ^3P_2$<br>34,81 V. | ... $2p^3\ ^4S_{3/2}$<br>62,35 V. | ... $2p^2\ ^3P_0$<br>85,72 V. | ... $2p\ ^2P_{1/2}$<br>113,67 V. | | | |
| Ne<br>10 | ... $2p^6\ ^1S_0$<br>21,47 V. | ... $2p^5\ ^2P_{3/2}$<br>40,9 V. | ... $2p^4\ ^3P_2$<br>63,2 V. | ... $2p^3\ ^4S_{3/2}$<br>97 V. | | | | |
| Na<br>11 | .... $3s\ ^2S_{1/2}$<br>5,12 V. | ... $2p^6\ ^1S_0$<br>47,06 V. | ... $2p^5\ ^2P_{3/2}$<br>70,72 V. | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg 12 | $\ldots 3s^2\ ^1S_0$ 7,61 V. | $\ldots 3s\ ^2S_{1/2}$ 14,96 V. | $\ldots 2p^6\ ^1S_0$ 79,72 V. | $\ldots 2p^5\ ^2P_{3/2}$ 108,9 V. | $\ldots 2p^4\ ^3P_2$ 140,47 V. | | |
| Al 13 | $\ldots 3s^2\ 3p\ ^2P_{1/2}$ 5,96 V. | $\ldots 3s^2\ ^1S_0$ 18,74 V, | $\ldots 3s\ ^2S_{1/2}$ 28,31 V. | $\ldots 2p^6\ ^1S_0$ 119,37 V. | $\ldots 2p^5\ ^2P_{3/2}$ 153,4 V. | $\ldots 2p^4\ ^3P_2$ 189,35 V. | |
| Si 14 | $\ldots 3s^2\ 3p^2\ ^3P_0$ 8,12 V. | $\ldots 3s^2\ 3p\ ^2P_{1/2}$ 16,27 V. | $\ldots 3s^2\ ^1S_0$ 33,35 V. | $\ldots 3s\ ^2S_{1/2}$ 44,93 V. | $\ldots 2p^6\ ^1S_0$ 165,6 V. | $\ldots 2p^5\ ^2P_{3/2}$ 203,84 V. | |
| P 15 | $\ldots 3p^3\ ^4S_{3/2}$ 10,9 V. | $\ldots 3p^2\ ^3P_0$ 19,56 V. | $\ldots 3p\ ^2P_{1/2}$ 30,0 V. | $\ldots 3s^2\ ^1S_0$ 48 V. | $\ldots 3s\ ^2S_{1/2}$ 64,70 V. | | |
| S 16 | $\ldots 3p^4\ ^3P_2$ 10.30 V. | $\ldots 3p^3\ ^4S_{3/2}$ 23,30 V. | $\ldots 3p^2\ ^2P_0$ 34,9 V. | $\ldots 3p\ ^2P_{1/2}$ 47,08 V. | $\ldots 3s^2\ ^1S_0$ 63 V. | $\ldots 3s\ ^2S_{1/2}$ 87,65 V. | |
| Cl 17 | $\ldots 3p^5\ ^2P_{3/2}$ 12,96 V. | $\ldots 3p^4\ ^3P_2$ 23,67 V. | $\ldots 3p^3\ ^4S_{3/2}$ 39,70 V. | $\ldots 3p^2\ ^2P_0$ 53,16 V. | $\ldots 3p\ ^2P_{1/2}$ 67,4 V. | $\ldots 3s^2\ ^1S_0$ 88,6 V. | $\ldots 3s\ ^2S_{1/2}$ 114 V. |
| Ar 18 | $\ldots 3p^6\ ^1S_0$ 15,69 V. | $\ldots 3p^5\ ^2P_{3/2}$ 27,72 V. | $\ldots 3p^4\ ^3P_2$ 40,75 V. | $\ldots 3p^3\ ^4S_{3/2}$ 61 V. | $\ldots 3p^2\ ^2P_0$ 78 V. | | |
| K 19 | $\ldots 3p^6\ 4s\ ^2S_{1/2}$ 4,32 V. | $\ldots 3p^6\ ^1S_0$ 31,7 V. | $\ldots 3p^5\ ^2P_{3/2}$ 46,5 V. | $\ldots 3p^4\ ^3P_2$ 62,5 V. | | | |
| Ca 20 | $\ldots 4s^2\ ^1S_0$ 6,09 V. | $\ldots 4s\ ^2S_{1/2}$ 11,82 V. | $\ldots 3p^6\ ^1S_0$ 51,0 V. | $\ldots 3p^5\ ^2P_{3/2}$ 69,7 V. | $\ldots 3p^4\ ^3P_2$ 84 V. | | |
| Sc 21 | $\ldots 3p^6 3d 4s^2\ ^2D_{3/2}$ 6,7 V. | $\ldots 3d\ 4s\ ^3D_1$ 12,8 V. | $\ldots 3p^6\ 3d\ ^3D_{3/2}$ 24,61 V. | $\ldots 3p^6\ ^1S_0$ 73,9 V. | $\ldots 3p^5\ ^2P_{3/2}$ 97,0 V. | | |
| Ti 22 | $\ldots 3d^2\ 4s^2\ ^3F_2$ 6,81 V. | $\ldots 3d^2\ 4s\ ^4F_{3/2}$ 13,6 V. | $\ldots 3d^2\ ^3F_2$ 27,6 V. | $\ldots 3p^6\ 3d\ ^2D_{3/2}$ 43,06 V. | $\ldots 3p^6\ ^1S_0$ 99,6 V. | | |
| V 23 | $\ldots 3d^3\ 4s^2\ ^4F_{3/2}$ 6,76 V. | $\ldots 3d^4\ ^5D_0$ 14,1 V. | $\ldots 3d^3\ ^4F_{3/2}$ 26,4 V. | $\ldots 3d^2\ ^3F_2$ 48 V. | $\ldots 3p^6\ 3d\ ^2D_{3/2}$ 64 V. | | |

Tabelle XVIII (Fortsetzung)

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cr 24 | .... $3p^6 3d^5 4s\,^7S_3$ 6,74 V. | ... $3d^5\,^6S_{5/2}$ 16,6 V. | ... $3d^4\,^5D_0$ 31 V. | .... $3d^3\,^4F_{3/2}$ 50,4 V. | ... $3d^2\,^3F_2$ 73 V. | ... $3d\,^2D_{3/2}$ ... ? | | |
| Mn 25 | ... $3p^6 3d^5 4s^2\,^6S_{5/2}$ 7,41 V. | ... $3d^5 4s\,^7S_3$ 15,70 V. | ... $3d^5\,^6S_{5/2}$ 32 V. | ... $3d^4\,^5D_0$ 52 V. | ... $3d^3\,^4F_{3/2}$ 76 V. | ... $3d^2\,^3F_2$ ... ? | ... $3d\,^2D_{3/2}$ ... ? | |
| Fe 26 | ... $3d^6 4s^2\,^5D_4$ 7,83 V. | ... $3d^6 4s\,^6D_{9/2}$ 16,16 V. | | | ... $3d^4\,^5D_0$ ... ? | | | |
| Co 27 | ... $3d^7 4s^2\,^4F_{9/2}$ 8,5 V. | ... $3d^8\,^3F_4$ 17,3 V. | ... $3d^7\,^4F$ ... ? | | | | | |
| Ni 28 | ... $3d^8 4s^2\,^3F_4$ 7,606 V. | ... $3d^9\,^2D_{5/2}$ 18,2 V. | ... $3d^8\,^3F_4$ ... ? | ... $3d^7\,^4F$ ... ? | | | | |
| Cu 29 | ... $3d^{10} 4s\,^2S_{1/2}$ 7,68 V. | ... $3d^{10}\,^1S_0$ 20,2 V. | | | | | | |
| Zn 30 | ... $3d^{10} 4s^2\,^1S_0$ 9,36 V. | ... $3d^{10} 4s\,^2S_{1/2}$ 17,89 V. | ... $3d^{10}\,^1S_0$ 39,5 V. | | | | | |
| Ga 31 | ... $3d^{10} 4s^2 4p\,^2P_{1/2}$ 5,97 V. | ... $3d^{10} 4s^2\,^1S_0$ 20,43 V. | ... $3d^{10} 4s\,^2S_{1/2}$ 30,6 V. | ... $3d^{10}\,^1S_0$ 63,9 V. | | | | |
| Ge 32 | .. $3d^{10} 4s^2 4p^2\,^3P_0$ 8,09 V. | .. $3d^{10} 4s^2 4p\,^2P_{1/2}$ 15,9 V. | .. $3d^{10} 4s^2\,^1S_0$ 34,07 V. | .. $3d^{10} 4s\,^2S_{1/2}$ 45,5 V. | .. $3d^{10}\,^1S_0$ 93,0 V. | | | |
| As 33 | .. $3d^{10} 4s^2 4p^3\,^4S_{3/2}$ 10,5 V. | .. $3d^{10} 4s^2 4p^2\,^3P_0$ 20,1 V. | .... $4s^2 4p\,^2P_{1/2}$ 28,0 V. | .... $4s^2\,^1S_0$ 49,9 V. | ... $4s\,^2S_{1/2}$ 62,5 V. | | | |
| Se 34 | .. $3d^{10} 4s^2 4p^4\,^3P_2$ 9,5 V. | .... $4p^3\,^4S_{3/2}$ 21,3 V. | ... $4p^2\,^3P_0$ 33,9 V. | .... $4p\,^2P_{1/2}$ 42,72 V. | .... $4s^2\,^1S_0$ 72,8 V. | ... $3d^{10} 4s\,^2S_{1/2}$ 81,4 V. | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Br<br>35 | ... $4p^5\ ^2P_{3/2}$<br>11,80 V. | ... $4s^2\,4p^3\,5s\ ^5S_2$<br>19,1 V. | ... $4s^2\,4p^3\ ^4S_{3/2}$<br>25,7 V. | .. $4s^2\,4p^2\ ^3P_0$<br>68 V. | .. $4s^2\,4p\ ^2P_{1/2}$<br>... ? | | | |
| Kr<br>36 | .. $4s^2\,4p^6\ ^1S_0$<br>13,904 V. | .. $4s^2\,4p^5\ ^2P_{3/2}$<br>26,4 V. | .. $4s^2\,4p^4\ ^3P_2$<br>36,8 V. | .. $4s^2\,4p^3\ ^4S_{3/2}$<br>... ? | .. $4s^2\,4p^2\ ^3P_0$<br>... ? | | | |
| Rb<br>37 | ... $4p^6\,5s\ ^2S_{1/2}$<br>4,15 V. | ... $4p^6\ ^1S_0$<br>27,36 V. | ... $4p^5\ ^2P_{3/2}$<br>47 V. | ... $4p^4\ ^3P_2$<br>80 V. | | | | |
| Sr<br>38 | ... $4p^6\,5s^2\ ^1S_0$<br>5,667 V. | ... $4p^6\,5s\ ^2S_{1/2}$<br>10,98 V. | | | | | | |
| Y<br>39 | ... $4p^6 4d\,5s^2\ ^2D_{3/2}$<br>6,5 V. | ... $4p^6\,5s^2\ ^1S_0$<br>12,3 V. | ... $4p^6\,4d\ ^2D_{3/2}$<br>20,4 V. | | | | | |
| Zr<br>40 | ... $4p^6\,4d^2\,5s^2\ ^3F_2$<br>6,92 V. | .... $4d^2\,5s\ ^4F_{3/2}$<br>13,97 V. | ..... $4d^2\ ^3F_2$<br>24,00 V. | ... $4p^6\,4d\ ^2D_{3/2}$<br>33,8 V. | | | | |
| Nb<br>(Cb)<br>41 | ... $4d^4\,5s\ ^6D_{1/2}$<br>... ? | ... $4d^4\ ^5D_0$<br>... ? | ... $4d^2\,5s\ ^4F_{3/2}$<br>24,2 V. | ... $4d^2\ ^3F_2$<br>... ? | ... $4d\ ^2D_{3/2}$<br>49,3 V. | | | |
| Mo<br>42 | ... $4d^5\,5s\ ^7S_3$<br>7,35 V. | ... $4d^4\,5s\ ^6D_{1/2}$<br>... ? | | | | | | |
| Ma<br>43 | ($4d^6\ 5s\ ^6D$) | | | | | | | |
| Ru<br>44 | ... $4d^7\,5s\ ^5F_5$<br>7,5 V. | ... $4d^7\ ^4F_{9/2}$<br>... ? | | | | | | |
| Rh<br>45 | ... $4d^8\,5s\ ^4F_{9/2}$<br>7,7 V. | ... $4d^8\ ^3F$<br>... ? | | | | | | |
| Pd<br>46 | .. $4p^6\,4d^{10}\ ^1S_0$<br>8,3 V. | ... $4d^9\ ^2D_{5/2}$<br>19,8 V. | | | | | | |

Tabelle XVIII (Fortsetzung)

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag 47 | .. $4d^{10}\,5s\ ^2S_{1/2}$ 7,54 V. | .. $4d^{10}\ ^1S_0$ 21,4 V. | .. $4\,d^9\ ^2D_{5/2}$ 35,9 V. | | | | | |
| Cd 48 | .. $4d^{10}\,5s^2\ ^1S_0$ 8,96 V. | .. $4d^{10}\,5s\ ^2S_{1/2}$ 16,84 V. | .. $4d^{10}\ ^1S_0$ 35 V. | .. $4d^9\ ^2D_{5/2}$ ... ? | | | | |
| In 49 | .. $4d^{10}5s^2 5p\ ^2P_{1/2}$ 5,76 V. | .. $4d^{10}\,5s^2\ ^1S_0$ 18,81 V. | .. $4d^{10}\,5s\ ^2S_{1/2}$ 27,9 V. | .. $4d^{10}\ ^1S_0$ 57,8 V. | .. $4d^9\ ^2D_{5/2}$ ... ? | | | |
| Sn 50 | .. $4d^{10}5s^2 5p^2\ ^3P_0$ 7,30 V. | .. $5s^2\,5p\ ^2P_{1/2}$ 14,5 V. | .. $5s^2\ ^1S_0$ 30,5 V. | .. $4d^{10}\,5s\ ^2S_{1/2}$ 39,4 V. | .. $4d^{10}\ ^1S_0$ ~ 60 V. | .. $4d^9\ ^2D_{5/2}$ ... ? | | |
| Sb 51 | .. $5s^2\,5p^3\ ^4S_{3/2}$ 8,4 V. | .. $5s^2\,5p^2\ ^3P_0$ 13,8 V. | .. $5s^2\,5p\ ^2P_{1/2}$ 24,7 V. | .. $5s^2\ ^1S_0$ 44,0 V. | .. $4d^{10}\,5s\ ^2S_{1/2}$ 55,5 V. | | | |
| Te 52 | .. $5s^2\,5p^4\ ^3P_2$ 8,96 V. | .. $5s^2\,5p^3\ ^4S_{3/2}$ ... ? | .. $5s^2\,5p^2\ ^3P_0$ 30,5 V. | .. $5s^2\,5p\ ^2P_{1/2}$ 37,7 V. | .. $5s^2\ ^1S_0$ 60,0 V. | .. $5s\ ^2S_{1/2}$ ... ? | | |
| J 53 | .. $5s^2\,5p^5\ ^2P_{3/2}$ 10,6 V. | .. $5s^2\,5p^4\ ^3P_2$ 19,4 V. | .. $5s^2\,5p^3\ ^4S_{3/2}$ ... ? | .. $5s^2\,5p^2\ ^3P_0$ ... ? | .. $5s^2\,5p\ ^2P_{1/2}$ ... ? | .. $5s^2\ ^1S_0$ ... ? | | |
| Xe 54 | .. $5s^2\,5p^6\ ^1S_0$ 12,08 V. | .. $5s^2\,5p^5$ ? 21,1 V. | .. $5s^2\,5p^4\ ^3P_2$ 32,0 V. | .. $5s^2\,5p^3\ ^4S_{3/2}$ 46 V. | .. $5s^2\,5p^2\ ^3P_0$ 76 V. | | | |
| Cs 55 | .. $5s^2\,5p^6\,6s\ ^2S_{1/2}$ 3,87 V. | .. $5s^2\,5p^6\ ^1S_0$ 23,4 V. | .. $5s^2\,5p^5\ ^2P_{3/2}$ 35 V. | .. $5s^2\,5p^4\ ^3P_2$ 51 V. | .. $5s^2\,5p^3\ ^3P_0$ 58 V. | | | |
| Ba 56 | .. $5p^6\,6s^2\ ^1S_0$ 5,19 V. | .. $5p^6\,6s\ ^2S_{1/2}$ 9,96 V. | .. $5p^6\ ^1S_0$ 35,5 V. | | | | | |
| La 57 | .. $5p^6 5d\,6s^2\ ^2D_{3/2}$ 5,6 V. | .. $5p^6\,5d^2\ ^3F_2$ 11,4 V. | .. $5p^6\,5d\ ^2D_{3/2}$ 20,4 V. | .. $5p^6\ ^1S_0$ ... ? | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ce 58 | $..5p^6 5d^2 6s^2 .. {}^3H$ 6,54 V. | ? 14,8 V. | ? ? | $..5p^6 4f\ {}^2F_{5/2}$ 36,5 V. | | | |
| Pr 59 | $..4f\,5p^6\,5d^2\,6s^2$ 5,76 V. | | | | | | |
| Nd 60 | $..4f^2 ...$ 6,31 V. | | | | | | |
| Il 61 | $..4f^3 ...$ ... ? | | | | | | |
| Sm 62 | $..4f^4 ...$ 6,55 V. | | | | | | |
| Eu 63 | $..4f^5 ...$ 5,64 V. | ? 11,4 V. | | | | | |
| Gd 64 | $..4f^6 ...$ 6,65 V. | | | | | | |
| Tb 65 | $..4f^7 ...$ 6,74 V. | | | | | | |
| Dy 66 | $..4f^8 ...$ 6,82 V. | | | | | | |
| Ho 67 | $..4f^9 ...$ ... ? | | | | | | |
| Er 68 | $..4f^{10} ...$ ... ? | | | | | | |
| Tu 69 | $..4f^{11} ...$ ... ? | | | | | | |

Tabelle XVIII (Fortsetzung)

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Yb 70 | .. $4f^{12}$ ... 7,06 V. | | | | | | | |
| Lu (Cp) 71 | .. $4f^{13}$ ... ... ? | | | | | | | |
| Hf 72 | .. $4f^{14}$ ... $^3F_2$ ... ? | | | | | | | |
| Ta 73 | .. $5d^3\,6s^2\,^4F$ ? | | | | | | | |
| W 74 | .. $4f^{14}5s^25p^65d^46s^2\,^5D_0$ 8,1 V. | | | | | | | |
| Re 75 | .. $5d^5\,6s^2\,^6S_{5/2}$ 7,85 V. | | | | | | | |
| Os 76 | .. $5d^6\,6s^2\,^5D$ 8,7 V. | | | | | | | |
| Ir 77 | .. $5d^7\,6s^2\,^4F$ ? | | | | | | | |
| Pt 78 | .. $5d^9\,6s\,^3D_3$ 8.9 V. | | | | | | | |
| Au 79 | .. $5d^{10}\,6s\,^2S_{1/2}$ 9,2 V. | .. $5d^{10}\,^1S_0$ 20,0 V. | .. $5d^9\,^2D_{5/2}$ ... ? | | | | | |
| Hg 80 | .. $5d^{10}\,6s^2\,^1S_0$ 10,38 V. | .. $5d^{10}\,6s\,^2S_{1/2}$ 18,67 V. | .. $5d^{10}\,^1S_0$ 34,3 V. | .. $5d^9\,^2D_{5/2}$ 72 V. | ? 82 V. | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tl 81 | .. $5d^{10}\,6s^2\,6p\ ^2P_{1/2}$ 6,07 V. | .. $5d^{10}\,6s^2\ ^1S_0$ 20,3 V. | .. $5\,d^{10}\,6s\ ^2S_{1/2}$ 29,7 V. | .. $5d^{10}\ ^1S_0$ 50,5 V. | | | |
| Pb 82 | .. $5d^{10}\,6s^2\,6p^2\ ^3P_0$ 7,38 V. | .. $6s^2\,6p\ ^2P_{1/2}$ 15,0 V. | .. $6s^2\ ^1S_0$ 31,9 V. | .. $6s\ ^2S_{1/2}$ 42,0 V. | .. $5d^{10}\ ^1S_0$ 68,5 V. | | |
| Bi 83 | ... $6s^2\,6p^3\ ^4S_{3/2}$ 7,25 V. | .. $6s^2\,6p^2\ ^3P_0$ 16,6 V. | .. $6s^2\,6p\ ^2P_{1/2}$ 25,4 V. | ... $6s^2\ ^1S_0$ 45,1 V. | ... $6s\ ^2S_{1/2}$ 55,7 V. | | |
| Po 84 | | | | | | | |
| ? 85 | | | | | | | |
| Em 86 | ... $6s^2\,6p^6\ ^1S_0$ 10,69 V. | | | | | | |
| ? 87 | | | | | | | |
| Ra 88 | ... $6s^2\,6p^6\,7s^2\ ^1S_0$ 5,25 V. | ... $7s\ ^2S_{1/2}$ 10,2 V. | | | | | |
| Ac 89 | | | | | | | |
| Th 90 | | | | | | | |
| Pa 91 | | | | | | | |
| U [illegible] | | | | | | | |

Mittels der modernen Quantenmechanik ist es grundsätzlich möglich, die Termwerte eines gegebenen Spektrums ihrer absoluten Größe nach zu berechnen, doch sind derartige Rechnungen bisher nur für die Fälle der Ein- und Zweielektronensysteme quantitativ durchgeführt worden. Wegen näherer Einzelheiten der diesbezüglichen Rechnungen sei vor allem auf die schon genannte Darstellung von H. Bethe, „Quantenmechanik der Ein- und Zweielektronenprobleme" (295) verwiesen. Die Ionisationspotentiale der wasserstoffähnlichen Systeme erhält man aus der theoretischen Formel

$$1\,s\ {}^2S_{1/2} = R_M \cdot (Z^2 + 1{,}326 \cdot 10^{-5} \cdot Z^4)$$

in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Erfahrungen. Die oben bereits angegebene Formel für die Terme alkaliähnlicher Ionen vereinfacht sich in diesem Falle zu

$$T = R_M \cdot \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \cdot \left[1 - \frac{\alpha^2 \cdot Z^2}{n} \cdot \left(\frac{3}{4\,n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}}\right)\right],$$

worin $R_M = 109737{,}11 \cdot \frac{1}{1 + \frac{M}{m}}$ die für die jeweilige Kernmasse $M$ geltende Rydbergkonstante ist. Für die Dublettaufspaltung der wasserstoffähnlichen Ionen ergibt sich daraus die Formel

$$\Delta\nu = R_M \cdot \frac{\alpha^2 \cdot Z^4}{2\,n^3}$$

oder

$$\Delta\lambda = \frac{10^8 \cdot \alpha^2}{2\,R_M} \cdot \frac{n}{(n^2 - 1)^2}.$$

Die Schwerpunkte dieser Dubletts berechnen sich nach diesen theoretischen Formeln nach B. Edlén (117) für die verschiedenen Glieder der Reihe der wasserstoffähnlichen Spektren zu:

Tabelle XIX

| H I (Å) | He II (Å) | Li III (Å) | Be IV (Å) | B V (Å) | C IV (Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1215,7 | 303,8 | 135,0 | 75,9 | 48,6 | 33,7 |
| 1025,7 | 256,3 | 113,9 | 64,1 | 41,0 | 28,5 |
| 972,5 | 243,0 | 108,0 | 60,7 | 38,9 | 27,0 |

Für den Fall des He I hat E. A. Hylleraas (317, 318, 319) ebenfalls auf rein theoretischer Basis die Ionisierungsspannung sowie die tiefsten Terme des Orthoheliums berechnet und eine sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt. Für die Ionisierungsspannung des Heliums und der heliumähnlichen Ionen mit zwei Elektronen ergibt sich:

$$1\,s^2\;{}^1S_0 = R_M \cdot \left[Z^2 - \frac{5}{4} Z + 0{,}31488 - 0{,}01752 \cdot \frac{1}{Z} + 0{,}00548 \cdot \frac{1}{Z^2}\right].$$

Neuerdings ist es in Fortsetzung dieser Rechnungen gelungen, sämtliche diskreten Termwerte des He I, bei welchen nur ein Elektron angeregt ist, zu berechnen und so das gesamte He I-Spektrum bis in alle Einzelheiten quantitativ wiederzugeben. Wegen der diesbezüglichen Rechnungen sei außer auf die genannte Bethesche Darstellung auch auf die Originalarbeiten von E. A. Hylleraas verwiesen (320, 321).

Im nachstehenden sind in der bereits auseinandergesetzten Weise die hauptsächlichsten für die Kenntnis der kurzwelligen Atom- und Ionenspektren wichtigen Arbeiten aufgeführt. Hinter einer jeden Arbeit ist zur Erleichterung der schnellen Zurechtfindung angegeben, welche Ionisationsstufen des betreffenden Elementes in der betreffenden Arbeit untersucht sind. Auf weitere, bereits ins Einzelne gehende Angaben wurde in dieser Zusammenstellung jedoch verzichtet, da mit derartigen kurzen Angaben kaum mehr gewonnen wäre und eine ausführlichere Behandlung den hier zur Verfügung stehenden Raum bei weitem überschritten haben würde. Diese Zusammenstellung der einschlägigen vakuumspektroskopischen Arbeiten soll vielmehr, wie nochmals betont werden muß, nurmehr der raschen Auffindung der in jedem Einzelfall besonders benötigten Spezialliteratur dienen.

**Wasserstoff.** Außer den bereits in der Einleitung des Buches genannten älteren Arbeiten seine folgende neuere Untersuchungen aufgeführt: J. J. Hopfield (90), Th. Lyman (322, 323), B. Edlén (117), K. R. Rao und J. S. Badami (324), M. Kulp und E. H. Binkele (171), sowie T. Takamine und T. Suga (325). Die letzterwähnten Autoren konnten die Lymanserie des

Wasserstoffs bis zum 20. Glied erhalten. Sonderprobleme behandeln die Arbeiten von W. Wien (199, 200) (Leuchtdauer, Abklingkonstante), A. H. Pfund (106) (Intensitätsfrage), St. S. Ballard und H. E. White (297) (Isotopie), R. Frerichs (85), H. Bomke (86), sowie R. Frerichs und H. Bomke (201, 202) (Starkeffekt).

**Helium. He I.** Th. Lyman (17, 31), G. Hertz und J. H. Abbink (20), H. B. Dorgelo und J. H. Abbink (267), K. T. Compton und J. C. Boyce (125, 193), P. G. Kruger (266), B. Edlén (117), H. Bomke (86). — **He II.** Th. Lyman (31), P. G. Kruger (266), W. Tschulanowsky und M. Mochnatkin (326).

**Lithium.** B. Edlén und A. Ericson (126) (Li II); B. Edlén (117); A. Ericson und B. Edlén (103, 327) (Li III); H. G. Gale und J. B. Hoag (328) (Li III); S. Werner (329) (Li II); H. Schüler (330) (Li II).

**Beryllium.** I. S. Bowen und R. A. Millikan (331) (Be II); F. Paschen und P. G. Kruger (183) (Be I, II); A. Ericson und B. Edlén (126) (Be III); A. Ericson und B. Edlén (327) (Be IV); B. Edlén (103) (Be III, IV).

**Bor.** I. S. Bowen (268) (B I); R. A. Sawyer (332) (B I); E. W. H. Selwyn (136) (B I); F. R. Smith und R. A. Sawyer (333) (B I, III); I. S. Bowen und R. A. Millikan (334) (B II); I. S. Bowen und R. A. Millikan (335) (B III); A. Ericson und B. Edlén (103) (B IV, V); B. Edlén (336) (B III); B. Edlén (117) (B I, II, III, IV, V).

**Kohlenstoff.** I. S. Bowen (268) (C I, II); A. Fowler und E. W. H. Selwyn (337) (C I); A. Fowler und E. W. H. Selwyn (338) (C II); F. Paschen und P. G. Kruger (184) (C I); I. S. Bowen (339) (C III); A. Ericson und B. Edlén (165) (C IV); B. Edlén und J. Stenman (340) (C IV); B. Edlén (103) (C V); B. Edlén (117) (C I, II, III, IV, V); M. Siegbahn und M. Söderman (341) (C VI).

**Stickstoff.** J. J. Hopfield (342) (N I); E. Ekefors (196) (N I); I. S. Bowen (268) (N II, III); A. Fowler und L. J. Freeman (343) (N II); I. S. Bowen (344) (N II); I. S. Bowen und R. A. Millikan (345) (N IV); B. Edlén (346) (N IV); I. S. Bowen und R. A. Millikan (347) (N V); B. Edlén (117) (N II, III, IV); A. Ericson und B. Edlén (165) (N V).

**Sauerstoff.** J. J. Hopfield (348) (O I); R. Frerichs (349) (O I); J. J. Hopfield (350) (O I); R. Frerichs (301) (O I); A. Fowler (351) (O II); H. N. Russell (352) (O II); I. S. Bowen (268) (O II, III, IV); A. Fowler (353) (O III); C. Mihul (354) (O II, III, IV); L. J. Freeman (355) (O III, IV); I. S. Bowen und R. A. Millikan (345) (O V); B. Edlén (346) (O V); B. Edlén (356) (O V); I. S. Bowen und R. A. Millikan (357) (O VI); A. Ericson und B. Edlén (165) (O VI); B. Edlén (117) (O II, III, IV, V, VI).

**Fluor.** I. S. Bowen und R. A. Millikan (14) (F I); I. S. Bowen (268) (F I, III, IV); K. Majumdar (358) (F I); L. A. Turner (359) (F I, II); A. Ericson und B. Edlén (360) (F II); A. A. Noyes und A. O. Beckman (361) (F V); I. S. Bowen und R. A. Millikan (357) (F VII).

**Neon.** Th. Lyman und F. A. Saunders (19) (Ne I); G. Hertz und J. H. Abbink (20) (Ne I); H. B. Dorgelo und J. H. Abbink (267) (Ne I); Th. Lyman und F. A. Saunders (362) (Ne I, II); K. T. Compton und J. C. Boyce (125) (Ne I); H. N. Russell, K. T. Compton und J. C. Boyce (363, 364) (Ne II); J. C. Boyce und K. T. Compton (177) (Ne III); V. v. Keussler (365) (Ne III); J. C. Boyce (366) (Ne I, II, III, IV).

**Natrium.** I. S. Bowen (367) (Na II); K. Majumdar und G. R. Toshniwal (368) (Na II); S. Frisch (369) (Na II); J. E. Mack und R. A. Sawyer (370, 371) (Na III); J. Söderqvist (372) (Na III); B. B. Vauce (373) (Na II, III, IV); J. Söderqvist (303) (Na IV, V).

**Magnesium.** R. A. Sawyer (374) (Mg I); N. Kremenewsky (375) (Mg I); K. Majumdar und G. R. Toshniwal (368) (Mg III), Th. Lyman (376) (Mg III); J. E. Mack und R. A. Sawyer (370) (Mg III); J. Söderqvist (377) (Mg IV); J. Söderqvist (372) (Mg III, IV, V).

**Aluminium.** I. S. Bowen und R. A. Millikan (345) (Al I, II); R. A. Sawyer (374) (Al II); F. Paschen und R. A. Sawyer (414) (Al II); E. Ekefors (96) (Al III); Th. Lyman (376) (Al IV); A. Ericson und B. Edlén (376) (Al II, III, IV, V); J. Söderqvist (372) (Al IV, V, VI).

**Silizium.** A. Fowler (378) (Si I); I. S. Bowen (379, 380, 381) (Si II, III, IV).

**Phosphor.** I. S. Bowen (382) (P II); P. Quency (383) (P I, II); I. S. Bowen und R. A. Millikan (345) (P III, IV); I. S. Bowen (380, 381) (P III, IV); I. S. Bowen und R. A. Millikan (384) (P V); H. A. Robinson (197) (P I, II, III, IV); H. A. Robinson (162) (P V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XXII).

**Schwefel.** J. J. Hopfield (385, 386) (S I); J. J. Hopfield und G. H. Dieke (387) (S I); I. S. Bowen (388) (S I); S. B. Ingram (389, 390) (S II); R. Frerichs (391) (S I, II); J. E. Ruedy (192) (S I, II); J. Gilles (392, 393, 394) (S II, III); L. und E. Bloch (395, 396) (S II, III); S. B. Ingram (389, 390, 397) (S II, III); P. Lacroute (179, 398) (S II, III); I. S. Bowen und R. A. Millikan (345) (S II, III, IV, V); I. S. Bowen (380, 381) (S IV, V).

**Chlor.** L. A. Turner (399) (Cl I); J. J. Hopfield und G. H. Dieke (387) (Cl II); G. Vaudet (400) (Cl II); I. S. Bowen (388) (Cl I, II); I. S. Bowen (379, 401) (Cl II, III, IV, V); I. S. Bowen und R. A. Millikan (345) (Cl III, IV, V, VI); B. Edlén (402) (Cl VIII, IX, X, XI).

**Argon.** Th. Lyman und F. A. Saunders (19) (Ar I); G. Hertz und J. H. Abbink (20) (Ar I); F. A. Saunders (403) (Ar I); H. B. Dorgelo und J. H. Abbink (404) (Ar I, II); K. T. Compton und J. C. Boyce (125) (Ar I, II); K. T. Compton, J. C. Boyce und H. N. Russell (194, 364) (Ar II, III); J. C. Boyce und K. T. Compton (177) (Ar III); J. J. Hopfield und G. H. Dieke (387) (Ar III); K. T. Compton, J. C. Boyce und J. L. Nickerson (178) (Ar III, IV); V. v. Keussler (122) (Ar III); J. C. Boyce (405) (Ar III).

**Kalium.** R. C. Gibbs und H. E. White (406, 407) (K I); J. J. Hopfield und G. H. Dieke (387) (K III, IV); I. S. Bowen (388, 408) (K II, III, IV); T. L. de Bruin (409) (K II, III, IV); E. Ekefors (102) (K II, III, IV, V, VI, VII); B. Edlén (25) (K IX).

**Calzium.** H. E. White (410) (Ca I); K. Majumdar und G. R. Toshniwal (368) (Ca III); I. S. Bowen (388, 408) (Ca III, IV, V); E. Ekefors (102) (Ca III, IV, V, VI, VII, VIII); B. Edlén (25) (Ca X).

**Scandium.** R. C. Gibbs und H. E. White (411) (Sc I); H. E. White (410, 412) (Sc I, II); P. G. Kruger und S. G. Weißberg (413) (Sc II); R. C. Gibbs und H. E. White (411) (Sc III);

R. J. Lang (415) (Sc III); H. N. Russell und R. J. Lang (416) (Sc III); P. G. Kruger und S. G. Weißberg (417) (Sc IV); B. Edlén (25) (Sc XI).

**Titan.** H. E. White (410, 418) (Ti I, II, III, IV); H. N. Russell und R. J. Lang (416) (Ti III, IV); R. C. Gibbs und H. E. White (414, 419, 420) (Ti III, IV); B. Edlén (25) (Ti XII).

**Vanadium.** H. E. White (410, 418, 421, 422, 423) (V II, III, IV, V); R. C. Gibbs und H. E. White (420, 424) (V III, IV); P. G. Kruger und S. G. Weißberg (417, 425) (V VI); B. Edlén (25) (V XIII).

**Chrom.** H. T. Gilroy (426) (Cr II); H. E. White (410, 418, 421, 422, 423) (Cr III, IV, V); R. C. Gibbs und H. E. White (419, 420, 424) (Cr IV, V, VI); R. J. Lang (415) (Cr VI); P. G. Kruger und S. G. Weißberg (417, 425) (Cr VI, VII); B. Edlén (25) (Cr XIV).

**Mangan.** R. A. Sawyer (427) (Mn I); R. C. Gibbs und H. E. White (428) (Mn III); H. T. Gilroy (426) (Mn III); H. E. White (418, 423) (Mn IV, V); R. C. Gibbs und H. E. White (407, 419, 429) (Mn VI, VII); W. M. Cady (430) (Mn VI); P. G. Kruger und S. G. Weißberg (417, 425) (Mn VII, VIII); B. Edlén (25, 431) (Mn XV).

**Eisen.** H. N. Russell (432) (Fe I, II, III); H. T. Gilroy (426) (Fe IV); H. E. White (418, 423) (Fe V); W. M. Cady (430, 433) (Fe VII); B. Edlén (25, 431) (Fe XVI).

**Kobalt.** H. N. Russell (432) (Co I, II, III); H. T. Gilroy (426) (Co V); W. M. Cady (430, 433) (Co VIII); R. Edlén (25, 431) (Co XVII).

**Nickel.** J. E. Mack (434, 435) (Ni I); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Ni I); H. N. Russell (432) (Ni I, II, III); A. C. Menzies (437) (Ni II); R. J. Lang (438) (Ni II); H. T. Gilroy (426) (Ni VI); W. M. Cady (430, 433) (Ni IX); B. Edlén (25, 431) (Ni XVIII).

**Kupfer.** A. C. Menzies (437, 439) (Cu II); R. J. Lang (440) (Cu II); P. G. Kruger (441, 442) (Cu II); A. G. Shenstone (443) (Cu II); P. G. Kruger und F. S. Cooper (444) (Cu VI, VII, VIII, IX); B. Edlén (25, 431) (Cu XIX).

**Zink.** R. W. Wood (445) (Zn I); R. A. Sawyer (374) (Zn I); R. J. Lang (446) (Zn II); Y. Takahashi (625) (Zn II); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Zn III); L. und E. Bloch (447) (Zn II, III, IV).

**Gallium.** R. A. Sawyer und R. J. Lang (448) (Ga I, II); R. A. Sawyer (449) (Ga II); R. J. Lang (450) (Ga III); K. R. Rao (451) (Ga III); J. E. Mack, O. Laporte und R. J. Lang (452, 453) (Ga IV); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Ga IV).

**Germanium.** R. J. Lang (454, 455, 456) (Ge II, III, IV); J. E. Mack, O. Laporte und R. J. Lang (452, 453) (Ge V); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436, 457) (Ge V).

**Arsen.** K. R. Rao (458) (As I); C. W. Gartlein (459) (As II); K. R. Rao (460) (As III); P. Pathabhiramiah und A. S. Rao (461) (As III); R. J. Lang (462) (As III); K. R. Rao (463) (As IV); R. A. Sawyer und C. J. Humphreys (464, 465) (As IV, V); P. Quency (198, 466) (As IV, V); D. Borg und J. E. Mack (467) (As VI); P. Pathabhiramiah und A. S. Rao (468) (As VI); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436, 457) (As VI).

**Selen.** P. Lacroute (179) (Se II, III, IV); S. G. Krishnamurty und K. R. Rao (469) (Se II); D. C. Martin (186) (Se II); A. S. Rao (470) (Se III); K. R. Rao (471) (Se IV); R. A. Sawyer und C. J. Humphreys (464, 465) (Se V, VI); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436, 457) (Se VII).

**Brom.** L. A. Turner (399) (Br I); P. Lacroute (176) (Br I, II); G. Vaudet (400) (Br II, III); S. C. Deb (472) (Br II, III, IV, V); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Br VIII).

**Krypton.** G. Hertz und J. H. Abbink (20) (Kr I); L. B. Taylor (473) (Kr I); J. H. Abbink und H. B. Dorgelo (144) (Kr I); P. K. Kichlu (474) (Kr II); S. C. Deb und A. K. Dutt (475) (Kr III); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Kr IX); J. C. Boyce (476) (Kr I, II, III, IV).

**Rubidium.** R. C. Gibbs und H. E. White (477, 478) (Rb I); G. R. Miller, O. Laporte und R. A. Sawyer (188, 479) (Rb II).

**Strontium.** R. C. Gibbs und H. E. White (477, 478, 480) (Sr I, II).

**Yttrium.** J. C. McLennan und M. J. Ligget (481) (Yt I, II); R. C. Gibbs und H. E. White (477, 478, 480) (Yt I, II, III); W. F. Meggers und H. N. Russell (482) (Yt I, II, III); A. Y. Eliason (483) (Yt I); I. S. Bowen und R. A. Millikan (331) (Yt III).

**Zirkon.** C. C. Kiess und H. K. Kiess (484, 485) (Zr I, II); A. Y. Eliason (483) (Zr II); R. C. Gibbs und H. E. White (477,

478, 480) (Zr II, III, IV); I. S. Bowen und R. A. Millikan (331) (Zr IV); C. C. Kiess und R. J. Lang (486) (Zr III, IV).

**Niobium (engl. Columbium).** J. C. McLennan und M. J. Ligget (481) (Nb I, II); R. C. Gibbs und H. E. White (478, 480) (Nb III, IV); A. Y. Eliason (483) (Nb III); R. J. Lang (487) (Nb III, IV); M. W. Frawick (488) (Nb V).

**Molybdän.** R. C. Gibbs und H. E. White (480) (Mo IV); A. Y. Eliasson (483) (Mo IV); M. W. Frawick (488) (Mo IV).

**Palladium.** J. E. Mack (434, 435) (Pd I); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Pd I); A. G. Shenstone (489) (Pd II).

**Silber.** A. C. Menzies (437) (Ag II); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Ag II); R. C. Gibbs und H. E. White (490) (Ag III); W. P. Gilbert (189) (Ag III).

**Cadmium.** R. W. Wood (445) (Cd I); R. J. Lang (446) (Cd II); Y. Takahashi (625) (Cd II); R. C. Gibbs und H. E. White (491, 492) (Cd III); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Cd III); L. und E. Bloch (447) (Cd II, III, IV).

**Indium.** R. A. Sawyer und R. J. Lang (448) (In I); R. A. Sawyer und R. J. Lang (493) (In II); K. R. Rao (494) (In II); R. J. Lang (446, 450, 495) (In II, III); K. R. Rao, A. L. Narayan und A. S. Rao (496) (In III); R. C. Gibbs und H. E. White (491, 492) (In IV); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (In IV.)

**Zinn.** R. J. Lang (497) (Sn II); K. R. Rao (494) (Sn III); R. C. Gibbs und A. M. Vieweg (498) (Sn III); R. J. Lang (446, 495) (Sn IV); K. R. Rao, A. L. Narayan und A. S. Rao (496) (Sn IV); R. C. Gibbs und H. E. White (499, 500) (Sn V); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Sn V).

**Antimon.** R. J. Lang und E. H. Vertine (501) (Sb II); R. J. Lang (462, 497, 502) (Sb II, III); P. Pathabhiramiah und A. S. Rao (461) (Sb III); J. B. Green und R. J. Lang (503, 504) (Sb IV); R. C. Gibbs und A. M. Vieweg (498, 505) (Sb IV); R. J. Lang (495) (Sb V); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Sb VI); G. K. Schoepfle (506, 507) (Sb VI).

**Tellur.** P. Lacroute (179) (Te III, IV); R. C. Gibbs und A. M. Vieweg (498) (Te V); R. J. Lang (495) (Te VI); G. K. Schoepfle (506, 507) (Te VII); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436, 457) (Te VII).

**Jod.** L. A. Turner (399) (J I); P. Lacroute (176) (J II);

J. H. McLeod (508) (J I, II); P. G. Kruger und W. E. Schoupp (436) (J VIII).

**Xenon.** G. Hertz und J. H. Abbink (20) (Xe I); J. H. Abbink und H. B. Dorgelo (144, 509) (Xe I, II); S. C. Deb und A. K. Dutt (475) (Xe III); J. C. Boyce (510) (Xe I, II, III); P. G. Kruger und W. E. Shoupp (436) (Xe IX).

**Cäsium.** R. C. Gibbs und H. E. White (477) (Cs I); G. R. Miller, O. Laporte und R. A. Sawyer (511) (Cs II); S. M. A. Fitzgerald und R. A. Sawyer (512) (Cs III).

**Barium.** H. N. Russell und F. A. Saunders (513) (Ba II); R. C. Gibbs und H. E. White (477) (Ba II); S. M. A. Fitzgerald und R. A. Sawyer (512) (Ba IV).

**Lanthan.** J. C. McLennan und M. J. Ligget (481) (La I, II); R. C. Gibbs und H. E. White (263, 477) (La III); J. S. Badami (514) (La III).

**Cer.** J. C. McLennan und M. J. Ligget (481) (Ce I, II); R. C. Gibbs und H. E. White (463, 277) (Ce IV); J. S. Badami (514) (Ce IV); R. J. Lang (515, 516) (Ce IV).

**Praseodym.** J. C. McLennan und M. J. Ligget (481) (Pr I, II); R. C. Gibbs und H. E. White (477) (Pr V).

**Neodym.** J. C. McLennan und M. J. Ligget (481) (Nd I, II).

**Platin.** J. E. Mack (434, 435) (Pt I).

**Gold.** J. C. McLennan und M. J. Ligget (481) (Au I, II); J. E. Mack (435) (Au II); R. A. Sawyer und K. Thomson (517) (Au II).

**Quecksilber.** S. M. Naudé (623) (Hg II); J. C. McLennan, A. B. McLay und F. M. Crawford (518) (Hg III); J. E. Mack (435) (Hg III).

**Thallium.** K. R. Rao, A. L. Nasayan und A. S. Rao (519) (Tl II); J. C. McLennan, A. B. McLay und F. M. Crawford (518, 520) (Tl II, III); P. Pathabhiramiah und A. S. Rao (521) (Tl III); K. R. Rao (522) (Tl IV); J. E. Mack (434, 435) (Tl IV); G. Arvidsson (299) (Tl III, IV).

**Blei.** K. R. Rao, A. L. Narayan und A. S. Rao (519) (Pb III); S. Smith (523, 524, 525) (Pb III, IV); G. K. Schoepfle (526) (Pb IV); J. E. Mack (434, 435) (Pb V).

**Wismut.** J. C. McLennan, A. B. Mc Lay und F. M. Crawford (527) (Bi II, III); R. J. Lang (462) (Bi III); G. Arvidsson (299, 528) (Bi III, IV, V, VI); G. K. Schoepfle (526) (Bi V).

## II. Molekülspektren

1. **Bandenspektren.** Wenngleich weitaus die meisten vakuumspektroskopischen Arbeiten sich mit der Untersuchung von Atomspektren beschäftigen, so kommt doch auch der Untersuchung der kurzwelligen Molekülspektren eine erhebliche Bedeutung zu. Bandenspektren im Vakuumultraviolett waren bereits anläßlich der ersten Untersuchungen von Lyman und Schumann beobachtet worden. Insbesondere liegen aus jener frühen Zeit bereits zahlreiche Beobachtungen am Vielllinienspektrum des Wasserstoffs vor, doch konnten erst in den letzten Jahren weitere, wesentlich über jene mehr qualitativen Beobachtungen hinausgehende Resultate erzielt werden. Es lag dies einmal daran, daß die Theorie der Bandenspektren erst später entwickelt wurde als die Theorie und die Systematik der Atomspektren und erst in den letzten Jahren zu einer ähnlich fest fundierten Disziplin ausgebaut werden konnte, zweitens an dem Umstand, daß eine erfolgreiche Untersuchung und Analyse der Bandenspektren höhere Anforderungen an Dispersion und Auflösungsvermögen stellt und im Gebiet des Vakuumultravioletts diese Forderungen erst jetzt, nach Entwicklung der modernen großen Gitterspektrographen, hinreichend erfüllt werden können. In dieser kurzen Darstellung soll in keiner Weise eine umfassende oder erschöpfende Darstellung unserer Kenntnisse über die kurzwelligen Molekülspektren gegeben werden, es sollen vielmehr nur die wichtigeren neueren Arbeiten nebst einer kurzen Angabe der wesentlichsten Resultate aufgeführt sein. Insbesondere soll hier nicht näher auf die Theorie der Bandenspektren eingegangen werden, zumal darüber eine Reihe von umfangreichen Spezialdarstellungen vorliegen, auf die nötigenfalls doch zurückgegriffen werden muß. Es seien in diesem Zusammenhang die Darstellungen in den großen Handbüchern, beispielsweise die von A. Kratzer (529) sowie von W. Weizel (530), erwähnt, ferner die neue umfangreiche Monographie von H. Sponer, „Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme“ (531), sowie das schon genannte Werk von A. E. Ruark und H. C. Urey (254). Ein ausführlicher Bericht über die gesamten letzthin auf dem Gebiet der diskontinuierlichen Molekülspektren erzielten Fortschritte wurde vor kurzem auch von R. Fre-

richs (532) gegeben. Eingehende Daten über Molekülspektren findet man in den Tabellen der Bandenspektren des vor kurzem neu erschienenen Ergänzungsbandes des Landolt-Börnstein (533), sowie in der als Ergänzung der genannten Monographie von H. Sponer herausgegebenen Tabellensammlung (534). Die im Vakuumultraviolett liegenden Banden sind naturgemäß sämtlich sogenannte „Elektronenbanden", d. h. der obere und der untere Term unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Rotations- und Schwingungsquantenzahlen, sondern auch bezüglich der Elektronenkonfiguration. Die Spektren sind daher im allgemeinen sehr kompliziert und meist schon durch ihr Aussehen von kurzwelligen Atomspektren zu unterscheiden, wenngleich wegen des im Vakuumgebiet geringeren Auflösungsvermögens der Spektrographen eine gewisse Vorsicht in der Beurteilung der Spektren stets erforderlich ist. Drei Molekülspektren können so insbesondere leicht mit kurzwelligen Atomlinien verwechselt werden, nämlich: 1. eine Reihe von Linien des kurzwelligen $H_2$-Spektrums, 2. eine $He_2$-Bande bei 600 Å und 3. bei bestimmten Anregungsbedingungen auch Linien des $N_2$-Spektrums. Wegen der zweckdienlichen Methoden zur sicheren Erkennung dieser Spektren sei auf die im Nachstehenden angeführten Arbeiten von O. W. Richardson (535), J. L. Nickerson (536) und R. T. Birge und J. J. Hopfield (537) verwiesen.

Das kurzwellige Teilgebiet des Viellinienspektrums des $H_2$-Moleküls, das in dem Gebiet zwischen 800 und 1600 Å liegt, wurde erstmalig bereits von Th. Lyman (538) untersucht. Das im besonderen von Lyman untersuchte Bandensystem entspricht nach Feststellungen von G. H. Dieke und J. J. Hopfield (142) dem Übergang von einem angeregten Zustand des Moleküls in den Grundzustand und wird durch die Kantenformel

$$\nu = 91562 + (1355\, n' - 38\, n'^2) - (4362\, n'' - 114{,}5\, n''^2)$$

dargestellt. Ein weiteres Bandensystem, das ebenfalls den Grundzustand des Moleküls als unteren Zustand aufweist, wurde von S. Werner (539) entdeckt. Dieses zwischen 1025 und 1228 Å liegende System hat nach Dieke und Hopfield (142) die entsprechende Kantenformel:

$$\nu = 99986 + (2444\, n' - 67\, n'^2) - (4362\, n'' - 114{,}5\, n''^2)\;.$$

Eine genaue Feinstrukturanalyse sowohl der Lyman- wie der Wernerbanden wurde erstmalig von T. Hori (540) durchgeführt. Des weiteren sei in diesem Zusammenhang auch auf die diesbezüglichen Untersuchungen von G. H. Dieke und J. J. Hopfield (215, 541, 542), G. H. Dieke und A. Schaafsma (543), J. J. Hopfield (211, 223, 544) verwiesen. Von Th. Lyman (538) wurde bereits frühzeitig eine zweckmäßige Methode zur lichtstarken Erzeugung eines in seiner Struktur sehr vereinfachten Emissionsspektrums des $H_2$ angegeben, die in der Folge verschiedentlich angewandt worden ist. Man benutzt dazu eine unkondensierte Entladung durch Argon von einigen Millimetern Druck, dem nur eine geringe Menge Wasserstoff beigemengt ist. Das so erhaltene vereinfachte Bandenspektrum des Wasserstoffs wurde von E. E. Witmer (545) theoretisch gedeutet. Nach diesbezüglichen Untersuchungen von H. Beutler (546) erfolgt dabei eine selektive Anregung der Wasserstoffmoleküle durch Stöße zweiter Art, die unter diesen Umständen die direkte Anregung durch Elektronenstoß weit übertrifft. Der Anregungsmechanismus ist somit im wesentlichen ähnlich wie bei der Anregung von Metallspektren in edelgasgefüllten Hohlkathodenentladungsröhren. Ebenso wie dort wird nämlich auch in dem hier vorliegenden Fall die Energie der primär angeregten Edelgasatome durch einen selektiven Resonanzeffekt vollständig, ohne teilweise Umwandlung in Translationsenergie, übertragen, so daß jeweils nur ein energetisch engbegrenzter Zustand angeregt wird. Das vollständige Emissionsspektrum des molekularen Wasserstoffs ist in den letzten Jahren ferner eingehend von C. R. Jeppeson (547, 548) untersucht worden, wobei über 1400 neue Linien im Kurzwelligen neu aufgefunden werden konnten. K. Mie und H. Beutler (549, 550) untersuchten vor kurzem verschiedene, zwischen 1000 und 1650 Å liegende selektive Rotationsdublettserien des aus schwerem und leichtem Wasserstoff gebildeten HD-Moleküls. Die so ermittelten Rotations- und Schwingungskonstanten ergaben sich in völliger Übereinstimmung mit den Erwartungen aus der Isotopentheorie. Die Nullpunktsenergie des HD-Moleküls beträgt danach 5,359 kcal bzw. 1888 $cm^{-1}$. Früher hatten Dieke und Hopfield (142, 215) auf Grund ihrer Befunde am kurzwelligen $H_2$-Spektrum bereits auf einen Zerfall des Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom geschlossen und O. W. Richardson (535) hatte aus diesen

Messungen eine Dissoziationsenergie des $H_2$ von 4,428 Volt errechnet, während H. Beutler (551), der einige andere zwischen 1050 und 1600 Å liegende Bandenzüge zugrunde legte, für das $H_2$-Molekül einen Wert der Dissoziationsarbeit von 4,454 Volt bzw. 102,68 kcal erhielt. Für die Dissoziationsenergie des HD-Moleküls ergibt sich nach demselben Autor ein Betrag von 103,50 kcal und entsprechend für das $D_2$-Molekül 104,48 kcal. Ein erstmalig von J. J. Hopfield (223) aufgefundenes Bandensystem des $H_2$, dessen *o-o*-Bande bei 842 Å liegt, wurde, ebenso wie das nach kurzen Wellen anschließende Kontinuum, neuerdings eingehend von H. Beutler, A. Deubner und H. O. Jünger (552, 553) untersucht, und zwar sowohl für leichten wie für schweren Wasserstoff. Insbesondere wurde bei den in Absorption durchgeführten Untersuchungen einmal in der Hauptsache para-Wasserstoff enthaltender Wasserstoff, das andere Mal ein Gemisch von $^3/_4$ ortho- und $^1/_4$ para-Wasserstoff benutzt. Die Unterschiede, die sich im ortho- und im para-Wasserstoffspektrum zeigten, konnten restlos gedeutet werden. Es ergab sich u. a., daß im Falle des para-Wasserstoffs die kontinuierliche Absorption in zwei Stufen einsetzt, entsprechend dem Umstand, daß die para-Moleküle mit den Rotationsquantenwerten $K'' = 0$ und $K'' = 2$ rotieren können. Die Absorptionskante der mit $K'' = 1$ rotierenden ortho-Moleküle ist dementsprechend einfach und liegt zwischen den beiden Kanten des para-Zustandes. H. Beutler und H. O. Jünger (554) haben ferner die Erscheinung des Diffuswerdens gewisser Linien des in Absorption aufgenommenen $H_2$-Spektrums in der Nähe der bei etwa 800 Å einsetzenden kontinuierlichen Absorption eingehend untersucht. Es treten insbesondere bei 805 Å diffuse *R*- und *P*-Linien auf, und zwar sind so im Schwingungszustand $v' = 6$ des Terms $3\,p\,\pi\,{}^1\Pi_u$ die Rotationsniveaus $K_d' = 1$ und 2 scharf, während die entsprechenden Rotationsniveaus 3, 4 und 5 sehr diffus sind. Im Gegensatz dazu sind die Rotationsterme $K_c'$ der *Q*-Linien sämtlich scharf. Die eingehende Untersuchung dieser Erscheinung ergab, daß es sich dabei nicht, wie man zunächst annehmen könnte, um eine Prädissoziation, sondern vielmehr um eine Autoionisation $H_2^* \longrightarrow H_2^+ + e$ im Term $3\,p\,\pi\,{}^1\Pi_u$ handelt. Die nähere Diskussion ergibt im besonderen die folgenden Auswahlregeln: $\Delta K_d = \pm 1$;

$\Delta K_c = 0$. Die Ionisierungsenergie des $H_2$-Moleküls beträgt danach $124429 \pm 13$ cm$^{-1}$.

Über das kurzwellige Bandenspektrum des $He_2$-Moleküls ist bereits anläßlich der Besprechung des Hopfieldschen He-Kontinuums in dem Kapitel über Lichtquellen das Wesentliche gesagt worden. Nach J. J. Hopfield (30, 223) liegen die Schwerpunkte der Bandensysteme, die in einer Heliumbogenentladung auftreten, bei 600, 649 und 662 Å. Diesen Systemen überlagert sich ein schwaches Emissionskontinuum, das von 662 Å abwärts bis mindestens 537 Å reicht. Ferner tritt ein zweites schwaches Kontinuum bei etwa 750 Å auf. Bei anderen Entladungsbedingungen verstärkt und verbreitert sich das Kontinuum bei 750 Å mehr und mehr und erstreckt sich schließlich unter den schon angegebenen Bedingungen als Hopfieldsches Heliumkontinuum von 1125 bis 500 Å. Nach Hopfield sollen sowohl das im Sichtbaren liegende $He_2$-Bandenspektrum wie auch das kurzwellige $He_2$-Spektrum auf Grund der Annahme von zwei Arten von He-Molekülen erklärt werden können, nämlich einem Typ A, der aus zwei nichtangeregten, sehr locker gebundenen He-Atomen besteht, und einem Typ B, bei welchem die Atome zum metastabilen Zustand $2\,{}^3S$ angeregt sind. Nach J. L. Nickerson (536, 555) scheinen die Verhältnisse jedoch komplizierter zu liegen, da beispielsweise die Intensität der $He_2$-Bande 600 Å linear mit der Stromstärke zunimmt, während nach den Befunden von W. Weizel (556) die Intensität der langwelligen $He_2$-Banden quadratisch mit der Stromstärke steigt.

Von weiteren zweiatomigen Molekülen wurden im Kurzwelligen untersucht Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd (CO), sowie verschiedene Halogene (z. B. Jod). An älteren Untersuchungen des kurzwelligen Bandenspektrums des Stickstoffs sind vor allem zu nennen die Arbeiten von R. T. Birge und J. J. Hopfield (557, 558, 537, 559), J. J. Hopfield (560), H. P. Knauss (561, 562). Genauer wurde das Absorptionsspektrum des $N_2$ in dem Gebiet zwischen 600 und 1100 Å von J. J. Hopfield (342) mit Hilfe des schon erwähnten He-Kontinuums erhalten. Dabei wurden u. a. unterhalb von 750 Å neue Banden bei 723,2, 694,2, 681,7, 675,2 und 671,2 Å in Absorption, sowie bei 715,2, 690,9, 680,1 und 674,3 Å in Emission entdeckt, die zusammen angenähert eine gemeinsame Rydberg-

serie bilden mit einer Grenze bei einem Energiewert von 18,6 Volt. Diese Folge von Banden stellt neben gewissen ähnlichen Serien im $H_2$- und $He_2$-Spektrum den ersten Fall einer Rydbergserie in Bandenspektren dar. Neuerdings haben W. W. Watson und Ph. G. Koontz (563, 564) mit großer Dispersion (5,5 Å/mm) das Gebiet zwischen 300 und 2300 Å des Stickstoffbandenspektrums sehr genau vermessen und u. a. auch die Rotationsstruktur der Banden auflösen können. In einem Gemisch von Helium und Stickstoff erhielt ferner J. J. Hopfield (342) im extremen Ultraviolett liegende Banden des $N_2^+$-Spektrums. Im langwelligen Schumanngebiet wurden diese Spektren neuerdings eingehend untersucht von J. Kaplan und L. D. Levanas (565), die im Gebiet zwischen 2425 und 2800 Å Anzeichen einer Prädissoziation, wie Intensitätsabfall und Diffuswerden der Banden, feststellten. Beiläufig sei noch erwähnt, daß die Kenntnis des kurzwelligen $N_2$-Spektrums von Bedeutung ist für die Deutung der im aktiven Stickstoff auftretenden Lumineszenzerscheinungen, doch sei wegen näherer diesbezüglicher Zusammenhänge auf die zusammenfassende Darstellung von H. O. Kneser, „Aktiver Stickstoff" (566), sowie auch auf G. Herzberg und H. Sponer (567) verwiesen.

Das kurzwellige Absorptionsspektrum des $O_2$ wurde erstmalig von S. W. Leifson (568) in dem Gebiet zwischen 2026 und 1757 Å genauer untersucht und auf Grund dieser Befunde von R. T. Birge und H. Sponer (569) analysiert. Weitere Untersuchungen liegen vor von V. M. Ellsworth und J. J. Hopfield (570), A. S. Ganesan (571), sowie J. J. Hopfield (342). Neuere sehr genaue Angaben über die einzelnen Absorptionsbanden geben u. a. G. Collins und W. C. Price (572). H. P. Knauss und St. S. Ballard (127) gelang es bei Benutzung eines großen Spektrographen mit streifendem Einfall eine Rotationsanalyse der zwischen 1760 und 1925 Å liegenden Absorptionsbanden des Schumann-Runge-Systems vom Sauerstoff durchzuführen. Die Konstanten für die oberen Schwingungszustände konnten bis zu $v' = 15$ herauf bestimmt werden. Die in Rede stehenden Banden können durch eine empirische Formel

$$\nu_{(v', o)} = 49014{,}93 + 700{,}360\,(v + \tfrac{1}{2}) - 8{,}0023\,(v + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}37535\,(v + \tfrac{1}{2})^3$$

gut dargestellt werden. Für die Dissoziationsenergie des Sauerstoffmoleküls folgt aus diesen Untersuchungen ein Wert von 5,05 Volt. Die Ergebnisse am Sauerstoff haben auch im Hinblick auf einige neuerdings am Sauerstoff durchgeführte Dispersionsuntersuchungen ein gewisses Interesse erlangt. R. Ladenburg und G. Wolfsohn (72) hatten die Dispersion des $O_2$ in dem Wellenlängenbereich zwischen 1920 und 6000 Å interferometrisch nach der Pucciantimethode bestimmt und aus diesen Messungen Eigenfrequenzen des Sauerstoffmoleküls bei 1899, 1468 und 544 Å berechnet. Die beiden langwelligen Frequenzen stimmen nun genau mit starken Absorptionsbanden des Schumann-Runge-Systems überein, wie auch eine direkte Nachprüfung von R. Ladenburg und C. V. van Voorhis (573, 574) bestätigte, so daß damit die Richtigkeit der dispersionstheoretischen Überlegungen erhärtet ist. In ähnlicher Weise sind die Voraussagen aus dispersionstheoretischen Untersuchungen im Langwelligen auch für eine Reihe von anderen einfachen Gasen durch direkte vakuumspektroskopische Befunde bestätigt worden. Beispielsweise hatte so St. Friberg (575) die Dispersion von Methan und von Ammoniak im Langwelligen genau bestimmt und daraus für Methan kurzwellige Absorptionsgebiete zwischen 1255 und 765 Å, für Ammoniak zwischen 1965 und 873 Å vorhergesagt. Ebenso haben C. Cuthbertson (576, 577), sowie neuerdings W. Kronjäger (578) die Dispersion der verschiedenen Edelgase bis etwa 2026 Å herunter nach der Pucciantimethode untersucht und in der Tat die aus den direkten vakuumspektroskopischen Untersuchungen erhaltenen kurzwelligen Eigenfrequenzen dieser Gase gefunden. In diesem Zusammenhang sei auch auf eine neuere, sehr ausführliche Diskussion der kurzwelligen Dispersionsgebiete der Edelgase von C. Cuthbertson (579) verwiesen, in der ein umfangreiches Material zur Stützung der den dispersionstheoretischen Ansätzen zugrunde liegenden Überlegungen beigebracht wird. In den letzten Jahren sind ferner verschiedentlich auch die kurzwelligen Bandenspektren anderer einfacher Gase und Dämpfe untersucht worden. J. J. Hopfield (560) untersuchte so Kohlenoxyd und Azetylen, J. J. Hopfield und R. T. Birge (559, 580) eingehender CO. H. P. Knauss (561) untersuchte dieselben Gase, sowie auch NO, wobei sich u. a. wichtige Schlußfolgerungen über den Anregungsmechanismus im aktiven Stickstoff ergaben.

CO, $CO_2$ sowie $H_2O$ wurden ferner neuerdings sehr eingehend untersucht von H. J. Henning (212) sowie von G. Rathenau (217). Typisch für sämtliche dieser genannten Gase ist das Vorhandensein starker Absorptionsbanden im Schumanngebiet, sowie eine kontinuierliche Absorption in dem Gebiet unterhalb von etwa 1000 Å. Untersucht man bei sehr geringem Druck, so zeigt sich, daß auch das kurzwellige Gebiet der kontinuierlichen Absorption in selektive Absorptionsgebiete mit vielen Maxima und Minima aufgelöst werden kann. Unterschiede im kurzwelligen Absorptionsspektrum des leichten und des schweren Wasserdampfes wurden von J. Franck und R. W. Wood (581) festgestellt. Es zeigte sich u. a., daß die langwellige Grenze des kontinuierlichen Absorptionsspektrums im Falle des $D_2O$ zu kürzeren Wellen verschoben ist. Ferner wurde im Gebiet des Schumannultravioletts die Molekülabsorption der verschiedenen Halogene und einiger ihrer dampfförmigen Verbindungen eingehend untersucht. Bereits 1923 hatte Oldenberg am Joddampf die Emission eines langwelligen Resonanzspektrums bei Belichtung mit einer Wellenlänge von etwa 1900 Å festgestellt. Das dieser Erscheinung zugrunde liegende kurzwellige Absorptionsspektrum wurde 1929 von H. Sponer und W. W. Watson (63), sowie von M. Kimura und M. Miyanishi (582) aufgefunden und im weiteren namentlich von H. Cordes und H. Sponer (62), sowie von H. Cordes (54) eingehend untersucht. Starke Absorptionsgebiete mit vielen engliegenden Bandensystemen befinden sich danach zwischen 1980 und 1780 Å, sowie zwischen 1600 und 1505 Å, während unterhalb von 1505 Å eine starke kontinuierliche Absorption einsetzt. Auf Grund einer Einordnung der verschiedenen Absorptionsbandenkanten in acht Serienschemata konnte so H. Cordes (54) ein Termschema des Jodmoleküls aufstellen, das zur restlosen Deutung aller Beobachtungen im kurzwelligen Spektrum des $J_2$ geeignet ist. Die Absorption von $Cl_2$, $Br_2$, JBr und JCl im Schumanngebiet wurde ebenfalls von H. Cordes und H. Sponer (62, 64) untersucht. JBr und JCl besitzen in dem untersuchten Gebiet von 3000—1560 Å eine Reihe von diskreten Banden, während $Cl_2$ und $Br_2$ dort nur ein ausgedehntes Kontinuum zeigen, dessen Maximum kurzwelliger als 1560 Å ist. E. Oeser (583) hat auch die Absorptionsspektren der dampfförmigen

Cadmium- und Zinkhalogenide im Schumanngebiet aufgenommen und für $ZnJ_2$, $CdBr_2$, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ eine Reihe von starken Absorptionsbanden zwischen 2700 und 1500 Å festgestellt.

Beobachtungen über die Absorption organischer Dämpfe im Schumanngebiet wurden beispielsweise von G. Herzberg (584) angegeben. G. Herzberg und G. Scheibe (585) untersuchten ferner im langwelligen Vakuumgebiet die Absorptionsspektren der Methylhalogenide und einiger weiterer Methylverbindungen, W. C. Price (586) Formaldehyd und Blausäure im Gebiet zwischen 1150 und 1750 Å, wobei in verschiedenen der beobachteten Bandenzüge Prädissoziationserscheinungen festgestellt werden konnten. Das Blausäurespektrum wurde zwischen 1820 und 2300 Å auch von S. C. Woo und R. M. Badger (587) ausgemessen, während für das kurzwellige Spektrum des Methyljodids eingehende Analysen von W. C. Price (588) und R. S. Mullikan (589) vorliegen. Das kurzwellige Ultraviolettspektrum des Ammoniaks wurde neuerdings von G. R. Harrison und A. B. F. Duncan (590) mit Hilfe des großen Harrisonschen Vakuumgitterspektrographen (93) (Dispersion 1,3 Å/mm) in seine Rotationsstruktur aufgelöst. Es ergaben sich sieben Absorptionsbanden zwischen 1620 und 1450 Å, die als die 0,2- bis 0,8-Bande des zweiten Elektronenzustandes über dem Grundzustand des $NH_3$ gedeutet werden konnten. Jede dieser Banden weist dabei einen $P$- und einen $R$-Zweig, sowie eine breite, intensive, den $Q$-Zweig darstellende Linie auf. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich aus diesen Beobachtungen für das Trägheitsmoment des Moleküls in den beiden Anregungszuständen derselbe Wert, so daß demnach die Moleküldimensionen durch die Anregung nicht wesentlich verändert werden. Es liegen ferner Beobachtungen vor über die Absorption von Azetylengas. W. C. Price (591) fand, daß dieses Gas, welches zwischen 800 und 1050 Å ein sehr starkes Absorptionskontinuum aufweist, unterhalb von 800 Å wieder praktisch vollkommen durchlässig wird.

2. **Absorptionsuntersuchungen an festen Körpern.** Die Frage der Absorption fester Körper im Gebiet der extrem kurzen Wellen ist sowohl vom experimentellen wie vom theoretischen Standpunkt aus vielfach behandelt worden, ohne daß bisher eine weiter-

gehende Klärung der in Frage stehenden Erscheinungen erzielt werden konnte. Die wichtigsten Untersuchungen über die Durchlässigkeitseigenschaften der verschiedenen im Schumanngebiet benutzten optischen Materialien sind bereits im zweiten Teil dieses Buches anläßlich der Behandlung der Flußspatspektrographen genannt worden, so daß sich eine Behandlung hier erübrigt. Theoretisch wurde die Frage der Lichtabsorption in Kristallen, insbesondere in dünnen Metallschichten, u. a. eingehend untersucht von H. Frölich (592), der auf Grund der modernen Metallelektronentheorie die Lage und die Breite der erlaubten bzw. verbotenen Elektronenniveaus in einem Kristallgitter berechnete. Die von diesem Autor für Cu, Ag und Au berechneten Absorptionsmaxima stimmen ihrer Lage nach gut überein mit gewissen periodischen Schwankungen des Absorptionskoeffizienten, die A. Smakula (593) an dünnen halbdurchlässigen Schichten der genannten Metalle bis 1860 Å herab experimentell ermittelte. R. W. Wood (594) untersuchte in ähnlicher Weise die spektrale Lichtdurchlässigkeit von dünnen, auf Quarzplatten niedergeschlagenen Alkalimetallschichten bei der Temperatur der flüssigen Luft und erhielt die größte Lichtdurchlässigkeit unter diesen Bedingungen für Lithium bei 1800 Å, Na bei 1900 Å, K bei 2800 Å, Rb bei 3100 Å und Cs bei 4300 Å. R. Hilsch und R. W. Pohl (70) untersuchten mit Hilfe des schon beschriebenen Vakuumdoppelmonochromators die Dispersionsfrequenzen der verschiedenen Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet. Für die Alkalijodide ergaben sich im Vakuumbereich drei bzw. vier Dispersionsfrequenzen, für die Bromide je zwei und für die Chloride je eine Dispersionsfrequenz. Die jeweils das gleiche Anion aufweisenden Salze zeigten auch hinsichtlich ihres kurzwelligen Spektrums eine weitgehende Übereinstimmung, und zwar scheinen die Energiedifferenzen der einzelnen Stufen mit den in Gasen beobachteten in Zusammenhang zu stehen. In wässeriger Lösung untersuchte G. Scheibe (595) im langwelligen Schumanngebiet die Absorption der verschiedenen Halogenionen. Zwei schmale Absorptionsstreifen, die in den Spektren der Lösungen erhalten werden, werden von dem Verfasser nach dem Vorgang von Franck und Scheibe als Elektronenaffinitätsspektrum des $J^-$ bzw. $Br^-$ bzw. $Cl^-$ gedeutet. Das Reflexionsvermögen verschiedener Metalle im Gebiet zwischen 585 und 1800 Å wurde

von P. R. Gleason (108, 596) eingehend untersucht. Ebenso sei in diesem Zusammenhang auf die schon erwähnten Messungen von A. H. Pfund (106, 107) verwiesen. Von demselben Autor (597) wurden für NaCl und KCl im Vakuumultraviolett Gebiete metallischer Reflexion festgestellt, und zwar liegt das Reflexionsmaximum für NaCl bei 1600 Å, für KCl bei 1625 Å. Weitere Gebiete starker Absorption und Reflexion unterhalb von etwa 1000 Å, die sich auch aus den Pfundschen Messungen bereits andeutungsweise entnehmen lassen, wurden von A. Smith (598) gefunden, und zwar für NaCl bei 890, 655, 535 und 350 Å, für KCl bei 1120, 705, 530 und 320 Å, sowie für KJ bei 825, 625 und 510 Å. Th. Lyman (599) fand weiter, daß das Absorptionsgebiet zwischen 990 und 1230 Å von klarem, farblosem Flußspat (aus Zell in Baden) zu einer langwelligen, im Gebiet des Quarzvioletts liegenden Fluoreszenzstrahlung Anlaß gibt, die aus einer breiten Bande zwischen 2450 und 3810 Å, sowie aus drei scharfen Linien bei 3812, 3144 und 3133 Å besteht. Ebenso fand W. Kudrjawzewa (156) eine kurzwellige Fluoreszenzstrahlung zwischen 1500 und 2500 Å an mit Röntgenlicht vorbestrahltem Steinsalz. O. Glasser und J. E. Beasley (600) stellten später fest, daß es sich dabei sowohl um eine Fluoreszenz-, wie auch um eine Phosphoreszenzstrahlung handelt, wobei sich für die Halbwertszeit der letzteren ein Wert von mehreren Tagen ergab. Das Reflexionsvermögen von Spiegeln ist bereits bei Behandlung des Gitters mit streifendem Einfall eingehend erörtert worden. Es mag nur noch erwähnt sein, daß neuerdings H. M. O'Bryan (601) für Gold- und Glasspiegel verschiedener Dicke den Gang des Reflexionsvermögens mit dem Einfallswinkel im Wellenlängenbereich zwischen 388 und 770 Å systematisch untersucht hat und die Ergebnisse im Zusammenhang mit theoretischen Betrachtungen diskutiert hat. Von demselben Autor (104, 602) wurde zwischen 300 und 1000 Å auch die Reflexion und die Absorption von Zelluloidschichten gemessen, deren Dicke nicht mehr als nur 60—400 Å betrug. Mit Hilfe der Fresnelschen Formeln ergab sich der Brechungsexponent dieser Schichten zu eins für das Gebiet oberhalb von 800 Å, dagegen kleiner als eins für kürzere Wellen. Im Anschluß an diese Untersuchungen wurden von O'Bryan (603) auch sehr dünne, auf die erwähnten Zelluloidschichten aufgedampfte Goldschichten unter-

sucht. Es ergab sich so, daß die im sichtbaren Licht grün durchscheinend aussehenden Schichten bei 1000 Å noch etwa 12% der auffallenden Strahlung (bei senkrechtem Lichteinfall) reflektieren und bei 400 Å noch 1% derselben.

# Anhang

## Wellenlängennormalen im extremen Ultraviolett

Über die Technik der Wellenlängenbestimmung im Gebiet des extremen Ultravioletts ist das Wesentliche bereits in dem Kapitel über Gitterspektrographen gesagt worden, so daß nur noch einige Bemerkungen über die für das Vakuumultraviolett zur Verfügung stehenden Wellenlängennormalen selbst notwendig erscheinen. Eine größere Anzahl von Wellenlängenwerten, insbesondere Linien aus dem Wasserstoffviellinienspektrum, sowie aus den Atomspektren von He, N, O, C und Al gibt beispielsweise Th. Lyman in den Tabellen seiner schon oft erwähnten Monographie (1). Die dort angegebenen Werte entstammen teils eigenen Messungen Lymans, teils auch älteren Messungen von Millikan und Bowen, Fowler, Simeon u. a. Wesentlich genauere Wellenlängenbestimmungen, die für das Gebiet des extremen Vakuumultravioletts die Fixierung von Normallinien ermöglichten, wurden erstmalig ausgeführt von I. S. Bowen und S. B. Ingram (604), indem die mittels Vakuumfunken erzeugten kurzwelligen Spektren von Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium und Eisen bis 600 Å herunter nach der schon beschriebenen Methode der Überlagerung verschiedener Gitterordnungen an langwellige, interferometrisch gemessene Eisennormalen angeschlossen wurden. Wie in diesem Zusammenhang erwähnt sein mag, sind zur Zeit direkte interferometrische Wellenlängenmessungen bis 2300 Å herab von C. V. Jackson (605) ausgeführt worden. In allerneuester Zeit ist allerdings von D. L. McAdam (616) hier ein sehr bedeutungsvoller Fortschritt erzielt worden, indem von diesem Autor die Methode des Michelsonschen Reflexionsstufengitters mit Erfolg im kurzwelligen Schumanngebiet angewandt werden konnte (vgl. auch die diesbezüglichen Ausführungen auf S. 49ff. dieses Buches). Eine Reihe von Linien des Cu II-Spektrums zwischen 1488 und 1621 Å konnte so bereits

mit größter Genauigkeit gemessen werden. Die erhaltenen Werte stimmen bis auf etwa 0,004 Å, in einigen Fällen bis auf 0,001 Å genau mit den nach der alten Methode erhaltenen Werten überein. Genaueres ist zur Zeit noch nicht zu übersehen, doch scheint die Hoffnung nicht unbegründet, daß es später gelingen wird, nach der neuen Methode in genügender Zahl genaue interferometrische Wellenlängenstandards bis ins langwellige Lymangebiet hinein zu erhalten. J. M. McImes und J. C. Boyce (606, 607) bestimmten ferner sehr genau die bei Gasentladungen in H, He, C, N, O, Ne, Na, Si, Ar und Hg zwischen 100 und 2500 Å auftretenden Linien. Zur selben Zeit etwa gelang es J. Söderqvist und B. Edlén (164), ebenfalls nach der Methode der Überlagerung verschiedener Gitterordnungen, der bisher einzigen praktisch brauchbaren Methode der Wellenlängenmessung im Vakuumgebiet, sehr gute kurzwellige Standardwellenlängen zu erhalten, deren Fehler nur noch 0,01 Å beträgt. Sehr genaue Wellenlängenmessungen liegen ferner vor von E. Ekefors (24) für die höheren Funkenspektren des K und Ca, von L. und E. Bloch (180, 608) für die Funkenspektren von Cu, Fe und C (Genauigkeit 0,001 Å), von R. V. Zumstein (609) für Al, Si und Bi, sowie vor allem von B. Edlén (117, 356) für die wichtigsten der im Vakuumgebiet liegenden Linien von O, N und C. Diese Edlénschen Messungen, die eine absolute Genauigkeit von 0,001 Å aufweisen (die relative Genauigkeit der gemessenen Multiplettintervalle ist noch wesentlich größer!), sind auch besonders im Hinblick auf die Tatsache von Bedeutung, daß die drei in Rede stehenden Elemente meist als Verunreinigung in geringen Spuren in Gasentladungsröhren bzw. in den Elektroden von Funkenstrecken enthalten sind und man daher in sehr vielen Fällen auf vakuumspektroskopischen Aufnahmen wenigstens die stärksten Linien der erwähnten Spektren mit erhält. Aus diesem Grunde seien in der folgenden Tabelle XX eine Anzahl der Edlénschen Normallinien wiedergegeben, bei deren Benutzung man sofort durch die erwähnten Verunreinigungslinien genaue Fixpunkte in dem zu untersuchenden Spektrum besitzt.

Ferner haben P. G. Kruger und F. S. Cooper (444, 610) mit Hilfe des beschriebenen großen Gitterspektrographen für streifenden Einfall zahlreiche kurzwellige Vakuumlinien mit großer Genauigkeit ausgemessen und diesbezügliche Tabellen angegeben,

## Tabelle XX

[Nach B. Edlén (117), Seite 16—17]

Normalwellenlängen

| λvac. (Å) | ν (cm⁻¹) | Spektrum | λvac. (Å) | ν (cm⁻¹) | Spektrum |
|---|---|---|---|---|---|
| 160,073 | 624715 | Al IV | 790,203 | 126565,8 | O IV |
| 192,906 | 518387 | O V | 796,661 | 125523,9 | O II |
| 220,352 | 453819 | O V | 832,754 | 120083,5 | O II |
| 238,361 | 419532 | O IV | 832,927 | 120058,5 | O III |
| 238,573 | 419159 | O IV | 833,326 | 120001,1 | O II |
| 243,760 | 410240 | Al VI | 833,742 | 119941,2 | O III |
| 244,907 | 408318 | C IV | 834,462 | 119837,7 | O II |
| 278,699 | 358810 | Al V | 835,096 | 119746,7 | O III |
| 279,937 | 357223 | O IV | 835,292 | 119718,6 | O III |
| 289,230 | 345745,6 | C IV | 858,094 | 116537,3 | C II |
| 309,596 | 323001,6 | Al VI | 858,561 | 116474,0 | C II |
| 320,979 | 311546,9 | O III | 903,609 | 110667,3 | C II |
| 384,032 | 260395,0 | C IV | 903,950 | 110625,6 | C II |
| 384,178 | 260296,0 | C IV | 904,134 | 110603,1 | C II |
| 419,525 | 238364,8 | C IV | 904,468 | 110562,2 | C II |
| 419,714 | 238257,5 | C IV | 977,026 | 102351,4 | C III |
| 507,391 | 197086,7 | O III | 1009,854 | 99024,2 | C II |
| 507,683 | 196973,3 | O III | 1010,074 | 99002,6 | C II |
| 508,182 | 196779,9 | O III | 1010,369 | 98973,7 | C II |
| 525,795 | 190188,2 | O III | 1031,912 | 96907,5 | O VI |
| 553,328 | 180724,6 | O IV | 1036,330 | 96494,4 | C II |
| 554,074 | 180481,3 | O IV | 1037,017 | 96430,4 | C II |
| 554,514 | 180338,1 | O IV | 1037,613 | 96375,0 | O VI |
| 555,262 | 180162,0 | O IV | 1174,916 | 85112,5 | C III |
| 597,818 | 167275,0 | O III | 1175,248 | 85088,4 | C III |
| 599,598 | 166778,4 | O III | 1175,700 | 85055,7 | C III |
| 608,395 | 164366,9 | O IV | 1175,973 | 85036,0 | C III |
| 609,829 | 163980,4 | O IV | 1176,351 | 85008,6 | C III |
| 624,617 | 160098,1 | O IV | 1247,368 | 80168,8 | C III |
| 625,130 | 159966,7 | O IV | 1323,916 | 75533,5 | C II |
| 625,852 | 159782,2 | O IV | 1334,515 | 74933,6 | C II |
| 629,732 | 158797,7 | O V | 1335,684 | 74868,0 | C II |
| 702,332 | 142382,8 | O III | 1338,603 | 74704,7 | O IV |
| 703,850 | 142075,7 | O III | 1343,507 | 74432,1 | O IV |
| 787,710 | 126950,3 | O IV | 1371,287 | 72924,2 | O V |

desgleichen auch P. G. Kruger und W. E. Shoupp (163). Von diesen Autoren wurden so insbesondere mehrere hundert Linien des Cu VI, Cu VII, Cu VIII und Cu IX zwischen 80 und 650 Å festgelegt, indem diese Linien auf bereits bekannte, in Abständen von etwa 1 Å liegende Al-Linien bezogen wurden. Desgleichen sind von jenen Autoren in demselben Wellenlängenbereich eine Reihe von Linien der höheren Funkenspektren von Co, Ni und

Zn, sowie zahlreiche Linien des O III, O IV und O V mit einer Genauigkeit von etwa 0,005 Å gemessen worden. Wie schon bei Besprechung der allgemeinen Eigenschaften des Gitters mit streifendem Einfall auseinandergesetzt, wird bei derartigen Wellenlängenmessungen eine aus der allgemeinen Gittergleichung hervorgehende Interpolationsformel von der Form

$$\lambda = \lambda_0 + A \cdot x + B \cdot x^2 + C\, x^3 + \ldots$$

benutzt, deren Konstanten auf Grund bereits bekannter Wellenlängenwerte ermittelt werden. Besonders umfangreich und umfassend ist die schon genannte Zusammenstellung von B. Edlén (117), in der sich außer den erwähnten Angaben über genaue Standardlinien auch ein sehr umfangreiches und vollständiges Material über die Spektren der isoelektronischen Reihen von H I bis C VI, He I bis C V, Li I bis O VI, Be I bis O V, B I bis O IV, C I bis O III, sowie N I und O II findet. Für die sehr kurzwelligen höheren Funkenspektren von Na, Mg, Al und Si liegen ähnlich genaue Messungen von J. Söderqvist (611) vor. Schließlich ist vor kurzem von J. C. Boyce und H. A. Robinson (612) eine auch die neuesten Messungen berücksichtigende Wellenlängentabelle der hauptsächlichsten im extremen Ultraviolett liegenden Atomlinien herausgegeben worden, in der die Wellenlängenwerte sämtlich auf drei Stellen hinter dem Komma angegeben sind. In dieser Arbeit findet man auch ausführliche Angaben über die Arbeiten der verschiedenen Autoren, die für einzelne Elemente derartige genaue Wellenlängen bringen. Ferner wurden in letzter Zeit sehr genaue Messungen von Standardwellenlängen der Spektren von N, C und O im Gebiet zwischen 2300 und 1080 Å von R. L. Weber und W. W. Watson (618) ausgeführt. Als Spektrograph diente ein großer Apparat mit senkrechtem Lichteinfall, der eine Dispersion von 5,5 Å/mm aufwies. Die Messung der Wellenlängen geschah in der schon behandelten üblichen Weise, indem die zu messenden Linien in der zweiten Gitterordnung gegen die ersten Ordnungen von interferometrisch gemessenen Cu- und Fe-Linien vermessen wurden. Wie insbesondere von J. C. Boyce und C. A. Rieke (613) eingehend erörtert wurde, haften den nach der Methode der Überlagerung verschiedener Gitterordnungen ausgeführten Wellenlängenmessungen jedoch bisher immer noch kleine, von der benutzten Methode herrührende systematische

Fehler an, so daß die Frage nach endgültigen genauen Wellenlängennormalen für das kurzwellige Ultraviolett zur Zeit noch nicht als definitiv erledigt bezeichnet werden kann. Eine Möglichkeit, unabhängig von der Methode der Überlagerung verschiedener Gitterordnungen zu genauen Wellenlängenstandards im extremen Ultraviolett zu gelangen, ergibt sich, wie vor allem von F. Paschen (614) betont wurde, bei Benutzung der heute schon sehr gut erforschten Seriengesetzmäßigkeiten. Auch von W. G. Penney (615) ist die Frage einer theoretischen Berechnung von Wellenlängen im Vakuumgebiet zum Zwecke der Festlegung von Normalen eingehend diskutiert worden. Da nämlich eine Anzahl von Termen der kurzwelligen Serien auch aus langwelligen Kombinationsserien mit großer Genauigkeit bestimmbar sind, ist es möglich, auch die entsprechenden kurzwelligen Übergänge mit derselben Genauigkeit vorauszusagen. Vor allem für die Spektren des Al II und des Hg II, bei welchen die in Rede stehenden langwelligen Kombinationsserien sehr genau untersucht sind, scheint diese Methode der Festlegung kurzwelliger Standardlinien erfolgversprechend zu sein. Eine zweite Möglichkeit der Wellenlängenbestimmung auf Grund von theoretischen Spektralgesetzen ergibt sich, wie vor allem F. Paschen (614) eingehend ausgeführt hat, aus der genauen Gültigkeit der Bohrschen Formel für die kurzwelligen Serien des H I und des He II. Indem dieser Autor unter Berücksichtigung der nicht aufgelösten Feinstruktur der Linien die Lage der Intensitätsschwerpunkte nach der Bohrschen Formel berechnete, erhielt derselbe eine Reihe von vorzüglichen Normalen, an die beispielsweise die Linien der von Th. Lyman (17, 31) entdeckten Grundserie $1\,^1S - m\,^1P$ des Parheliums angeschlossen werden konnten. Eine nähere Diskussion der nach diesen Methoden erzielbaren Genauigkeit wird später, nach Vorliegen eines umfangreicheren Materials, zu zeigen haben, inwieweit nach diesen und ähnlichen theoretischen Gesetzmäßigkeiten ein umfassendes und genaues System von Wellenlängenstandards im ganzen Bereich des extremen Ultravioletts gewonnen werden kann.

## Wichtige physikalische Zahlen und Konstanten

$\pi = 3{,}141593$.

Basis der natürl. Log. $e = 2{,}718282$.

1 Zoll engl. = 25,39998 mm; 1 Zoll amer. = 25,40005 mm.

1 engl. Fuß = $^1/_3$ Yard = 12 Zoll engl. = 0,3048 m.

Lichtgeschwindigkeit: $c = 2{,}99796 \cdot 10^{10}$ cm.

Elektronenladung: $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ abs. el. stat. Einh.

Elektronenmasse: $m_0 = 9{,}035 \cdot 10^{-28}$ g.

Spezifische Elektronenladung: $\frac{e}{m} = 5{,}279 \cdot 10^{17}$ abs. el. stat. Einh. $g^{-1}$.

Plancksches Wirkungsquantum: $h = 6{,}547 \cdot 10^{-27}$ erg. sec.

Avogadrosche Zahl (Molekülzahl pro Mol): $A = 6{,}064 \cdot 10^{24}$ $\text{Mol}^{-1}$.

Masse des Protons: $M_P = 1{,}6609 \cdot 10^{-24}$ g.

Masse eines Moleküls vom Molekulargewicht $M$: $M_M = 1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g.

Relative Masse des Elektrons: $\frac{m_0}{M_P} = \frac{1}{1839}$.

Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante:

$$\alpha = \frac{2\pi \cdot e^2}{h \cdot c} = 7{,}284 \cdot 10^{-3} \text{ abs. Einh.}$$

Geschwindigkeit von 1-Volt-Elektronen: $v = 5{,}94 \cdot 10^7$ cm/sec.

Durch 1-Volt-Elektronen angeregte Strahlung: $\lambda = 1{,}233 \cdot 10^{-4}$ cm = 12330 Å, $\nu = 8110\ \text{cm}^{-1}$.

Rydbergkonstanten:

$$R_{^1\text{H}} = 109677{,}691\ \text{cm}^{-1}.$$
$$R_{^1\text{He}} = 109722{,}14\ \text{cm}^{-1}.$$
$$R_\infty = 109737{,}11\ \text{cm}^{-1}.$$
$$R_M = R_\infty \cdot \frac{M}{M+m}.$$

Präzisionswerte der Atomgewichte einiger Isotope:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $^1$H = 1,0081 | $^6$Li = 6,0162 | $^{12}$C = 12,0032 | $^{16}$O = 16,0000 |
| $^2$H = 2,0142 | $^7$Li = 7,0170 | $^{13}$C = 13,005 | $^{17}$O = 17,0040 |
| $^3$He = 3,0170 | $^{10}$B = 10,0145 | $^{14}$N = 14,008 | $^{18}$O = 18,0065 |
| $^4$He = 4,0034 | $^{11}$B = 11,0110 | $^{15}$N = 15,004 | |

[Diese Massenwerte aus Grimsehl-Tomaschek, „Lehrbuch der Physik", Bd. II, Teil 2, S. 94. B. G. Teubner, Berlin (1936).]

## Periodisches System

[Nach Grimsehl-Tomaschek, „Lehrbuch der Physik“, Bd. II,

| Gruppe / Periode | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 H<br>1,008 | | | |
| 2 | 3 Li<br>6,94 | 4 Be<br>9,02 | 5 B<br>10,82 | 6 C<br>12,00 |
| 3 | 11 Na<br>23,00 | 12 Mg<br>24,32 | 13 Al<br>26,97 | 14 Si<br>28,06 |
| 4 | 19 K<br>39,10<br>29 Cu<br>63,57 | 20 Ca<br>40,07<br>30 Zn<br>65,38 | 21 Sc<br>45,10<br>31 Ga<br>69,72 | 22 Ti<br>47,90<br>32 Ge<br>72,60 |
| 5 | 37 Rb<br>85,45<br>47 Ag<br>107,88 | 38 Sr<br>87,63<br>48 Cd<br>112,4 | 39 Y<br>88,9<br>49 In<br>114,8 | 40 Zr<br>91,2<br>50 Sn<br>118,7 |
| 6 | 55 Cs<br>132,8<br>79 Au<br>197,2 | 56 Ba<br>137,4<br>80 Hg<br>200,6 | 57 La u. seltene<br>138,9 Erden<br>81 Tl<br>204,4 | 72 Hf<br>178,6<br>82 Pb<br>207,2 |
| 7 | 87 —<br>— | 88 Ra<br>226,0 | 89 Ac<br>(227) | 90 Th<br>232,1 |

## Seltene Erden

| 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 — | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 140,2 | 140,9 | 144,3 | | 150,4 | 152,0 | 157,3 |

## der Elemente

2. Teil, Seite 418, B. G. Teubner, Leipzig und Berlin (1936), 7. Aufl.]

| V | VI | VII | VIII | | | O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 2 He<br>4,00 |
| 7 N<br>14,008 | 8 O<br>16,000 | 9 F<br>19,00 | | | | 10 Ne<br>20,2 |
| 15 P<br>31,04 | 16 S<br>32,07 | 17 Cl<br>35,46 | | | | 18 Ar<br>39,94 |
| 23 V<br>51,0<br>33 As<br>74,96 | 24 Cr<br>52,01<br>34 Se<br>79,2 | 25 Mn<br>54,93<br>35 Br<br>79,92 | 26 Fe<br>55,84 | 27 Ce<br>58,97 | 28 Ni<br>58,68 | 36 Kr<br>82,9 |
| 41 Nb (Cb)<br>93,5<br>51 Sb<br>121,8 | 42 Mo<br>96,0<br>52 Te<br>127,5 | 43 Ma<br>—<br>53 J<br>126,92 | 44 Ru<br>101,7 | 45 Rh<br>102,9 | 46 Pd<br>106,7 | 54 X<br>130,2 |
| 73 Ta<br>181,5<br>83 Bi<br>209,0 | 74 W<br>184,0<br>84 Po<br>(210) | 75 Re<br>186,3<br>85 —<br>— | 76 Os<br>190,9 | 77 Ir<br>193,1 | 78 Pt<br>195,2 | 86 Em<br>222 |
| 91 Pa<br>(231) | 92 U<br>238,2 | | | | | |

## (Lanthaniden)

| 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tu | 70 Yb | 71 Cp (Lu) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 159,2 | 162,5 | 163,5 | 167,7 | 169,4 | 173,5 | 175,0 |

## Bohr-Stonersche Tabelle der Elektronengruppierung in den Elementen des periodischen Systems

| Röntgenschale . . . | $K$ | $L_1$ | $L_{2,3}$ | $M_1$ | $M_{2,3}$ | $M_{4,5}$ | $N_1$ | $N_{2,3}$ | $N_{4,5}$ | $N_{6,7}$ | $O_1$ | $O_{2,3}$ | $O_{4,5}$ | $P_1$ | $P_{2,3}$ | $P_{4,5}$ | $Q_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Quantenzahl . . . . | 1*s* | 2*s* | 2*p* | 3*s* | 3*p* | 3*d* | 4*s* | 4*p* | 4*d* | 4*f* | 5*s* | 5*p* | 5*d* | 6*s* | 6*p* | 6*d* | 7*s* |
| 1 H | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 He | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li | 2 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 Be | 2 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 B | 2 | 2 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 C | 2 | 2 | 2 | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 N | 2 | 2 | 3 | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 O | 2 | 2 | 4 | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 F | 2 | 2 | 5 | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 Ne | 2 | 2 | 6 | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 Na | 2 | 2 | 6 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| 12 Mg | 2 | 2 | 6 | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| 13 Al | 2 | 2 | 6 | 2 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 14 Si | 2 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | | | | | | | | | | |
| 15 P | 2 | 2 | 6 | 2 | 3 | | | | | | | | | | | | |
| 16 S | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | | | | | | | | | | | | |
| 17 Cl | 2 | 2 | 6 | 2 | 5 | | | | | | | | | | | | |
| 18 Ar | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | | | | | | | | | | | |
| 19 K | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | 1 | | | | | | | | | | |
| 20 Ca | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | 2 | | | | | | | | | | |
| 21 Sc | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 1 | 2 | | | | | | | | | | |
| 22 Ti | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | | | | | | | | |
| 23 V | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 3 | 2 | | | | | | | | | | |
| 24 Cr | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | 1 | | | | | | | | | | |
| 25 Mn | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | 2 | | | | | | | | | | |
| 26 Fe | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 6 | 2 | | | | | | | | | | |
| 27 Co | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 7 | 2 | | | | | | | | | | |
| 28 Ni | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 | 2 | | | | | | | | | | |
| 29 Cu | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 1 | | | | | | | | | | |
| 30 Zn | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | | | | | | | | | | |
| 31 Ga | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 1 | | | | | | | | | |
| 32 Ge | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | | | | | | | | | |
| 33 As | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 3 | | | | | | | | | |
| 34 Se | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 4 | | | | | | | | | |
| 35 Br | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 5 | | | | | | | | | |
| 36 Kr | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | | | | | | | | | |
| 37 Rb | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | | | 1 | | | | | | |
| 38 Sr | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | | | 2 | | | | | | |
| 39 Y | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 1 | | 2 | | | | | | |
| 40 Zr | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 2 | | 2 | | | | | | |

Bohr-Stonersche Tabelle (Fortsetzung)

| Röntgenschale ... | $K$ | $L_1$ | $L_{2,3}$ | $M_1$ | $M_{2,3}$ | $M_{4,5}$ | $N_1$ | $N_{2,3}$ | $N_{4,5}$ | $N_{6,7}$ | $O_1$ | $O_{2,3}$ | $O_{4,5}$ | $P_1$ | $P_{2,3}$ | $P_{4,5}$ | $Q_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Quantenzahl .... | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 3s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 6s | 6p | 6d | 7s |
| 41 Nb | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 4 | | 1 | | | | | | |
| 42 Mo | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 5 | | 1 | | | | | | |
| 43 Ma | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 6 | | 1 | | | | | | |
| 44 Ru | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 7 | | 1 | | | | | | |
| 45 Rh | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 8 | | 1 | | | | | | |
| 46 Pd | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | | | | | | | |
| 47 Ag | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 1 | | | | | | |
| 48 Cd | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | | | | | | |
| 49 In | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 1 | | | | | |
| 50 Sn | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 2 | | | | | |
| 51 Sb | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 3 | | | | | |
| 52 Te | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 4 | | | | | |
| 53 J | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 5 | | | | | |
| 54 X | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | | | | |
| 55 Cs | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | 1 | | | |
| 56 Ba | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | 2 | | | |
| 57 La | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | 1 | 2 | | | |
| 58—71 Seltene Erden | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 1–14 | 2 | 6 | 1 | 2 | | | |
| 72 Hf | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | |
| 73 Ta | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 3 | 2 | | | |
| 74 W | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 4 | 2 | | | |
| 75 Re | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 5 | 2 | | | |
| 76 Os | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 6 | 2 | | | |
| 77 Ir | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 7 | 2 | | | |
| 78 Pt | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 9 | 1 | | | |
| 79 Au | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 1 | | | |
| 80 Hg | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | | | |
| 81 Tl | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 1 | | |
| 82 Pb | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | | |
| 83 Bi | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 3 | | |
| 84 Po | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 4 | | |
| 85 — | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 5 | | |
| 86 Em | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | | |
| 87 — | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | | 1 |
| 88 Ra | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | | 2 |
| 89 Ac | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 90 Th | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 2 | 2 |
| 91 Pa | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 3 | 2 |
| 92 U | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 5 | 1 |

# Literaturverzeichnis

1. Th. Lyman, „The Spectroscopy of the Extreme Ultra Violet.“ Longmans, Green and Co., London und New York 1928, 2. Aufl.
2. A. Miethe u. E. Lehmann, Ber. Berl. Akad. 8, 268 (1909).
3. R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London **94**, 260 (1918).
4. E. R. Schaeffer, Proc. Amer. Acad. **57**, 265 (1922).
5. Ch. Fabry u. H. Buisson, Journ. de phys. (V) **3**, 196 (1913).
6. Ch. Fabry u. H. Buisson, Journ. de phys. (VI) **2**, 197 (1921).
7. O. Wiener, Ber. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Klasse **65**, 409 (1913).
8. Th. Lyman, Astrophys. Journ. **39**, 1 (1914).
9. C. Leiss, Z. Instrkde. **17**, 357 (1897).
10. Th. Lyman, Astrophys. Journ. **23**, 181 (1906).
11. Th. Lyman, Astrophys. Journ. **43**, 89 (1916).
12. Th. Lyman, Science **45**, 187 (1917).
13. R. A. Millikan, Science **50**, 138 (1919); Astrophys. Journ. **52**, 47 (1920); Proc. Nat. Acad. Amer. **7**, 289 (1921);
R. A. Millikan u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **12**, 168 (1918).
14. R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Phys. Rev. **23**, 1 (1924); Phil. Mag. **48**, 259 (1924).
15. R. W. Wood, Phys. Rev. **5**, 1 (1897).
16. J. Franck u. P. Jordan, „Anregung von Quantensprüngen durch Stöße“. Struktur der Materie, Bd. III. J. Springer, Berlin 1926.
17. Th. Lyman, Science **76**, 167 (1922); Nature **110**, 278 (1922).
18. G. Hertz, Naturwiss. **13**, 489 (1925).
19. Th. Lyman u. F. A. Saunders, Nature **116**, 358 (1925).
20. G. Hertz u. J. H. Abbink, Naturwiss. **14**, 648 (1926).
21. A. H. Compton u. R. L. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598 (1925).
22. M. Siegbahn, „Spektroskopie der Röntgenstrahlen.“ J. Springer, Berlin 1931.
23. B. Edlén u. A. Ericson, Nature **124**, 688 (1929).
24. E. Ekefors, Phys. Z. **31**, 737 (1930).
25. B. Edlén, Z. Phys. **100**, 621 (1936).
26. A. Karlsson, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. (A) **22**, Nr. 9 (1930).
27. W. V. Houston, Phys. Rev. **38**, 1797 (1931).
28. M. Söderman, Phil. Mag. (7) **10**, 600 (1930).
29. J. J. Hopfield u. S. W. Leifson, Phys. Rev. **25**, 716 (1925).
30. J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **72**, 139 (1930).
31. Th. Lyman, Astrophys. Journ. **60**, 1 (1924).
32. I. S. Bowen, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 89 (1926).
33. Th. Lyman, Journ. Frankl. Inst. **201**, 553 (1926).
34. H. Sponer, Naturwiss. **14**, 356 (1926).
35. H. Bomke, Phys. Z. **37**, 222 (1936).
36. H. Kayser u. H. Konen, „Handbuch der Spektroskopie“. S. Hirzel, Leipzig 1912—1934.

37. H. Landolt u. R. Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, Bd. II, S. 911ff.
38. Th. Lyman, Astrophys. Journ. **25**, 45 (1907).
39. S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 76 (1926).
40. E. Abbe, Ges. Abhandl. **1**, 482 (1904).
41. F. Handke, Inaug.-Diss. Berlin 1909.
42. F. F. Martens, Ann. Phys. **6**, 619 (1901).
43. D. C. Stockbarger, Phys. Rev. **49**, 200 (1936).
44. E. G. Schneider, Phys. Rev. **47**, 789 (1935).
45. E. G. Schneider, Phys. Rev. **49**, 341 (1936).
46. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **60**, 305 (1925).
47. E. G. Schneider, Phys. Rev. **45**, 152 (1934).
48. W. M. Powell jr., Phys. Rev. **45**, 154 (1934).
49. Z. Gyulaï, Z. Phys. **46**, 80 (1927).
50. E. v. Angerer, „Apparate und Methoden der Spektroskopie" aus Wien-Harms, Handb. d. Exper. Phys., Bd. XXI, S. 250ff. Akademische Verlags-Ges., Leipzig 1927.
51. E. C. C. Baly, „Spectroscopy". Deutsche Übersetzung „Spektroskopie" von R. Wachsmuth. J. Springer, Berlin 1908.
52. Lord Rayleigh (J. W. Strutt), Phil. Mag. **48**, 261, 403, 477 (1879).
53. J. Hartmann, Z. Instrkde. **20**, 19 (1900).
54. H. Cordes, Z. Phys. **97**, 603 (1935).
55. V. Schumann, Wiener Ber. (IIa), S. 625 (1893).
56. K. Wolff, Ann. Phys. **42**, 825 (1913).
57. J. C. McLennan, D. S. Ainslie u. D. S. Fuller, Proc. Roy. Soc. London (B) **95**, 316 (1919).
58. J. C. McLennan u. A. C. Lewis, Proc. Roy. Soc. London (B) **98**, 109 (1920).
59. H. Hese, A. Rose u. R. Gräfin zu Dohna, Z. Phys. **81**, 745 (1933).
60. Siemens-Z. **8**, 316 (1928).
61. H. Ley u. B. Arends, Z. phys. Chem. (B) **17**, 177 (1932).
62. H. Cordes u. H. Sponer, Z. Phys. **63**, 334 (1930).
63. H. Sponer u. W. W. Watson, Z. Phys. **56**, 184 (1929).
64. H. Cordes u. H. Sponer, Z. Phys. **79**, 170 (1932).
65. G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, Z. Phys. **69**, 719 (1931).
66. C. Leiss, Z. Phys. **71**, 161 (1931).
67. C. Leiss, Z. Phys. **44**, 135 (1927).
68. J. Hartmann, Astrophys. Journ. **8**, 218 (1898).
69. R. Gräfin zu Dohna, Z. Phys. **87**, 619 (1934).
70. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Phys. **59**, 812 (1930).
71. H. Lehmann, Ann. Phys. **39**, 57 (1912).
72. R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, Z. Phys. **79**, 42 (1932).
73. W. Traub, Ann. Phys. **61**, 533 (1920).
74. M. Kirn, Ann. Phys. **64**, 566 (1921).
75. A. Filippov, Verh. opt. Inst. Leningrad **8**, Nr. 77 (1932).
76. J. C. McLennan u. F. M. Quinlam, Phil. Mag. (7) **14**, 823 (1932).
77. W. H. J. Childs, Journ. Scient. Instr. **3**, 97 u. 129 (1926).
78. Ch. Fabry u. A. Perot, Ann. chim. et phys. **25**, 98 (1902).

79. K. Burns, Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 419 (1923).
80. R. O. Hutchinson, Astrophys. Journ. **58**, 280 (1923).
81. R. A. Millikan, I. S. Bowen u. R. A. Sawyer, Astrophys. Journ. **53**, 150 (1921).
82. A. Eagle, Astrophys. Journ. **31**, 120 (1910).
83. J. C. McLennan u. Mitarbeiter, Transact. Roy. Soc. Canada (1920 bis 1925).
84. R. A. Sawyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 305 (1927).
85. R. Frerichs, Ann. Phys. (5) **19**, 1 (1934).
86. H. Bomke, Phys. Z. **36**, 158 (1935).
87. F. Simeon u. C. F. Smith, Rev. Scient. Instr. **1**, 512 (1930).
88. E. Bloch, Journ. de phys. et le Rad. (7) **5**, 134 (1934).
89. W. Tschulanowsky, Z. Phys. **82**, 134 (1933).
90. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **20**, 573 (1922).
91. K. T. Compton u. J. C. Boyce, Phys. Rev. **40**, 1038 (1932).
92. K. T. Compton u. J. C. Boyce, Rev. Scient. Instr. **5**, 218 (1934).
93. G. R. Harrison, Rev. Scient. Instr. **4**, 651 (1933).
94. R. Conrad, Phys. Z. **31**, 888 (1930).
95. F. Simeon, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 368 (1923).
96. E. Ekefors, Z. Phys. **51**, 471 (1928).
97. J. A. Anderson, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 434 (1922).
98. F. Göpel, Z. Instrkde. **35**, 75 (1915).
99. M. Siegbahn u. T. Magnusson, Z. Phys. **62**, 435 (1930).
100. M. Siegbahn u. T. Magnusson, Z. Phys. **95**, 133 (1935).
101. R. W. Wood u. Th. Lyman, Phil. Mag. (7) **2**, 310 (1926).
102. E. Ekefors, Z. Phys. **71**, 53 (1931).
103. B. Edlén u. A. Ericson, Nature **127**, 405 (1931).
104. H. M. O'Bryan, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 739 (1932).
105. J. E. Rosenthal, Journ. Opt. Soc. Amer. **20**, 87 (1930).
106. A. H. Pfund, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 487 (1926).
107. A. H. Pfund, Science **65**, 595 (1927).
108. P. R. Gleason, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 551 (1929).
109. Th. Lyman, Phys. Rev. **12**, 1 (1901).
110. Th. Lyman, Phys. Rev. **16**, 257 (1903).
111. C. Runge, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 429 (1922).
112. C. Runge, Ann. Phys. **71**, 178 (1923).
113. D. T. Wilbor u. C. W. Gartlein, Journ. Opt. Soc. Amer. **23**, 193 (1933).
114. S. Fagerberg, Z. Phys. **62**, 457 (1930).
115. M. A. Valouch, Journ. de phys. et le Rad. **1**, 261 (1930).
116. E. Nähring, Phys. Z. **31**, 401 u. 799 (1930).
117. B. Edlén, „Wellenlängen und Termsysteme zu den Atomspektren der Elemente Li, Be, B, C, N und O". Nova Acta Soc. Scient. Uppsala (IV) **9**, Nr. 6 (1934).
118. Lord Rayleigh (J. W. Strutt), Phil. Mag. **47**, 193 (1874).
119. J. E. Mack, J. R. Stehn u. B. Edlén, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 245 (1933).

120. I. S. Bowen, Journ. Opt. Soc. Amer. **23**, 313 (1933).
121. G. Rathenau u. P. E. Perlkamp, Physica **2**, 125 (1935).
122. V. v. Keussler, Z. Phys. **84**, 42 (1933).
123. T. H. Osgood, Phys. Rev. **30**, 567 (1927).
124. J. B. Hoag, Astrophys. Journ. **66**, 225 (1927).
125. K. T. Compton u. J. C. Boyce, Journ. Frankl. Inst. **205**, 497 (1928).
126. B. Edlén u. A. Ericson, Z. Phys. **59**, 656 (1930).
127. H. P. Knauss u. St. S. Ballard, Phys. Rev. **48**, 789 (1935).
128. P. G. Kruger, Rev. Scient. Instr. **4**, 128 (1933).
129. J. Thibaud, Journ. de phys. et le Rad. **8**, 13 (1927).
130. E. Bäcklin, Dissertation Uppsala 1928.
131. S. Fagerberg, Nature **190**, 93 (1930).
132. R. B. Witmer u. J. M. Cork, Phys. Rev. **42**, 743 (1932).
133. A. E. Ruark, Phys. Rev. **45**, 827 (1934).
134. E. Bäcklin, Z. Phys. **93**, 450 (1935).
135. M. Söderman, Nova Acta Soc. Scient. Uppsala (IV) **9** (1935).
136. E. W. H. Selwyn, Proc. Phys. Soc. **41**, 392 (1929).
137. Th. Lyman, Astrophys. Journ. **27**, 93 (1908).
138. S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73 (1926).
139. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **20**, 582 (1922).
140. H. Sponer, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 100 (1927).
141. Th. Lyman, Astrophys. Journ. **35**, 344 (1912).
142. G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **30**, 400 (1927).
143. H. B. Dorgelo u. J. H. Abbink, Z. Phys. **41**, 764 (1927).
144. H. B. Dorgelo u. J. H. Abbink, Z. Phys. **47**, 221 (1928).
145. Th. Lyman, Phys. Rev. **48**, 149 (1935).
146. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **20**, 587 (1922).
147. R. Ladenburg, C. V. van Voorhis u. J. C. Boyce, Phys. Rev. **40**, 1018, (1932).
148. M. W. Hoffmann, Wied. Ann. **60**, 269 (1897).
149. J. Laird, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 39 (1926).
150. C. Kenty, Phys. Rev. **43**, 776 (1933).
151. C. Kenty, Phys. Rev. **44**, 891 (1933).
152. W. M. Powell jr., Phys. Rev. **43**, 779 (1933).
153. K. H. Kreuchen, Z. Phys. **94**, 549 (1935).
154. K. H. Kreuchen, Z. Phys. **97**, 625 (1935).
155. G. L. Locher, Phys. Rev. **42**, 525 (1932).
156. W. Kudrjawzewa, Z. Phys. **90**, 489 (1934).
157. W. Schottky, Z. Phys. **14**, 63 (1923).
158. R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173 (1928).
159. C. C. Lauritson u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **31**, 914 (1928).
160. C. F. Eyring, S. S. Mackeown u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **31**, 901 (1928).
161. T. E. Stern, B. S. Gossling u. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 699 (1929).
162. H. A. Robinson, Z. Phys. **100**, 636 (1936).

163. P. G. Kruger u. W. E. Shoupp, Phys. Rev. **44**, 105 (1933).
164. J. Söderqvist u. B. Edlén, Z. Phys. **69**, 356 (1931).
165. B. Edlén u. A. Ericson, Z. Phys. **64**, 64 (1930).
166. A. M. Vieweg, C. W. Gartlein u. R. C. Gibbs, Phys. Rev. **33**, 187 (1929).
167. A. M. Vieweg, C. W. Gartlein u. R. C. Gibbs, Phys. Rev. **34**, 406 (1929).
168. L. u. E. Bloch, Journ. de phys. **4**, 333 (1926).
169. G. Mierdel, Phys. Z. **25**, 240 (1924).
170. J. J. Thomson, Phil. Mag. **32**, 321 (1891).
171. M. Kulp u. H. E. Binkele, Phys. Z. **34**, 420 (1933).
172. L. u. E. Bloch, C. R. **197**, 679 (1933).
173. Bergen Davis, Phys. Rev. **20**, 129 (1905).
174. L. u. E. Bloch u. G. Déjardin, Journ. de phys. **7**, 129 (1926).
175. G. Herzberg, Ann. Phys. **84**, 553 (1927).
176. P. Lacroute, Ann. de phys. (11) **3**, 5 (1935).
177. K. T. Compton u. J. C. Boyce, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 656 (1929).
178. K. T. Compton, J. C. Boyce u. J. L. Nickerson, Phys. Rev. **33**, 1085 (1929).
179. P. Lacroute, Journ. de phys. et le Rad. **9**, 180 (1928).
180. L. u. E. Bloch, C. R. **197**, 132 (1933).
181. F. Paschen, Ann. Phys. **50**, 901 (1916).
182. F. Paschen, Ann. Phys. **71**, 142 (1923).
183. F. Paschen u. P. G. Kruger, Ann. Phys. **8**, 1005 (1931).
184. F. Paschen u. P. G. Kruger, Ann. Phys. **7**, 1 (1930).
185. R. Frerichs, „Die Glimmentladung" aus Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, Bd. XIX. J. Springer, Berlin 1928.
186. D. C. Martin, Phys. Rev. **48**, 938 (1935).
187. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **35**, 1421 (1930).
188. G. R. Miller, O. Laporte u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **37**, 219 (1931).
189. W. P. Gilbert, Phys. Rev. **47**, 803 (1935).
190. H. Schüler, Phys. Z. **22**, 264 (1921).
191. H. Schüler, Z. Phys. **35**, 323 (1926).
192. I. E. Ruedy, Phys. Rev. **43**, 1045 (1933).
193. K. T. Compton u. J. C. Boyce, Phys. Rev. **31**, 708 (1928).
194. K. T. Compton, J. C. Boyce u. H. N. Russell, Phys. Rev. **32**, 179 (1928).
195. W. M. Cady, Phys. Rev. **44**, 821 (1933).
196. E. Ekefors, Z. Phys. **63**, 437 (1930).
197. H. A. Robinson, Phys. Rev. **49**, 297 (1936).
198. P. Quency, Journ. de phys. et le Rad. (6) **10**, 448 (1929).
199. W. Wien, Münch. Ber. **1927**, 89.
200. W. Wien, Ann. Phys. (4) **83**, 1 (1927).
201. R. Frerichs u. H. Bomke, Phys. Z. **35**, 349 (1934).
202. R. Frerichs u. H. Bomke, Phys. Z. **35**, 549 (1934).
203. Z. Bay u. W. Steiner, Z. Phys. **45**, 337 (1927).

204. Z. Bay u. W. Steiner, Z. Phys. 59, 48 (1929).
205. E. Lau, Z. Instrkde. 48, 284 (1928).
206. E. Lau, Z. Instrkde. 50, 581 (1930).
207. H. C. Urey, G. M. Murphy u. J. A. Duncan, Rev. Scient. Instr. 3, 497 (1932).
208. F. Palmer, Journ. Chem. Phys. 2, 296 (1934).
209. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 36, 784 (1930).
210. H. Beutler, Z. Phys. 86, 495 (1933).
211. J. J. Hopfield, Nature 125, 927 (1930).
212. H. J. Henning, Ann. Phys. (5) 14, 856 (1932).
213. G. Rathenau, Physica 3, 42 (1936).
214. P. Harteck u. F. Oppenheimer, Z. phys. Chem. (B) 16, 77 (1932).
215. G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, Z. Phys. 40, 299 (1927).
216. G. Collins u. W. C. Price, Rev. Scient. Instr. 5, 423 (1934).
217. G. Rathenau, Z. Phys. 87, 32 (1933).
218. J. A. Anderson, Astrophys. Journ. 75, 394 (1932).
219. J. J. Thomson, Phil. Mag. 48, 1 (1924).
220. J. J. Thomson, Phil. Mag. 49, 761 (1925).
221. A. Dauvillier, Journ. de phys. et le Rad. 7, 369 (1926).
222. A. Dauvillier, Phil. Mag. 2, 1046 (1926).
223. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 35, 1133 (1930).
224. W. Wien, „Kanalstrahlen" aus Wien-Harms, Handb. d. Exper. Physik., Bd. XIV, S. 433ff. Akadem. Verlags-Ges., Leipzig 1927.
225. J. Duclaux u. P. Jeantet, Journ. de phys. 2, 156 (1921).
226. J. Duclaux u. P. Jeantet, Science 58, 48 (1923).
227. G. R. Harrison, Journ. Opt. Soc. Amer. 11, 113 (1925).
228. G. R. Harrison, Journ. Opt. Soc. Amer. 11, 341 (1925).
229. Th. Lyman, Nature 112, 202 (1923).
230. G. Rathenau, Physica 2, 840 (1935).
231. G. R. Harrison u. Ph. A. Leighton, Journ. Opt. Soc. Amer. 20, 313 (1930).
232. A. J. Allen u. R. Franklin, Phys. Rev. 40, 1038 (1932).
233. A. J. Allen u. R. Franklin, Journ. Opt. Soc. Amer. 22, 469 (1932).
234. A. Christopher u. G. Beach, Nature 123, 166 (1929).
235. H. Arens, Z. Phys. 80, 629 (1933).
236. H. Arens, Veröff. wiss. Zentral-Labor. Agfa 3, 19 (1934) u. 4, 98 (1934).
237. J. Terrien, C. R. 202, 211 (1936).
238. M. Söderman, Z. Phys. 67, 790 (1931).
239. O. Meier, Phys. Z. 36, 8 (1935).
240. W. Wien, Ann. Phys. (4) 83, 19 (1927).
241. V. Schumann, Wiener Akad. Anzeiger 23, 230 (1892).
242. V. Schumann, Ber. Wiener Akad. 102, IIa, 994 (1893).
243. V. Schumann, Ann. Phys. 5, 349 (1901).
244. J. J. Hopfield u. E. T. S. Appleyard, Journ. Opt. Soc. Amer. 22, 488 (1932).
245. H. P. Knauss u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. 45, 124 (1934).
246. F. W. Aston, Proc. Cambridge Phil. Soc. 22, 548 (1923—1925).

247. R. Frerichs, „Analyse und Bau der Linienspektren" aus Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, Bd. XXI, S. 273ff. J. Springer, Berlin 1929.
248. F. Hund, „Linienspektren und periodisches System" aus Struktur der Mateire in Einzeldarstellungen, Bd. IV. J. Springer, Berlin 1927.
249. W. Grotrian, „Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen" aus Struktur der Materie in Einzeldarstellungen, Bd. VII. J. Springer, Berlin 1928.
250. E. Back u. A. Landé, „Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien" aus Struktur der Materie in Einzeldarstellungen, Bd. I. J. Springer, Berlin 1925.
251. E. C. C. Baly, „Spectroscopy". 4 Bde. 3. Aufl. Longmans, Green and Co., Ltd., London und New York 1927.
252. L. Pauling u. S. Goudsmit, „The Structure of Line Spectra". McGraw-Hill Book Company, Inc., London und New York 1930.
253. H. E. White, „Introduction to Atomic Spectra". McGraw-Hill Book Company, Inc., London und New York 1934.
254. A. E. Ruark u. H. C. Urey, „Atoms, Moleculs and Quanta". McGraw-Hill Book Company, Inc., London und New York 1930.
255. G. Herzberg, „Atomspektren und Atomstruktur". Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1936.
256. W. Pauli, Z. Phys. **31**, 765 (1925).
257. A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien". 5. Aufl. F. Vieweg, Braunschweig 1929.
258. R. Frerichs, „Intensitätsregeln" aus Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, Bd. XXI, S. 440ff. J. Springer, Berlin 1929.
259. A. Landé, Z. Phys. **15**, 189 (1923).
260. W. Heisenberg, Z. Phys. 8, 273 (1922).
261. K. Wien, Ann. Phys. (5) **5**, 553 (1930).
262. A. Landé, Z. Phys. **16**, 391 (1923).
263. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **33**, 157 (1929).
264. W. Heisenberg u. P. Jordan, Z. Phys. **37**, 263 (1926).
265. J. Stark, „Starkeffekt" aus Wien-Harms, Handb. d. Exper. Physik, Bd. XXI, S. 399ff. Akadem. Verlags-Ges., Leipzig 1927.
266. P. G. Kruger, Phys. Rev. **36**, 855 (1930).
267. H. B. Dorgelo u. J. H. Abbink, Z. Phys. **37**, 667 (1926).
268. I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231 (1927).
269. I. S. Bowen, Astrophys. Journ. **67**, 1 (1928).
270. I. S. Bowen, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 30 (1928).
271. A. S. Eddington, „Der innere Aufbau der Sterne", S. 490ff. J. Springer, Berlin 1928.
272. F. Becker u. W. Grotrian, „Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien" aus Ergebnisse der exakten Naturwiss., Bd. 7, S. 8ff. J. Springer, Berlin 1928.
273. H. Zanstra, Astrophys. Journ. **65**, 50 (1927).
274. H. Zanstra, Nature **121**, 790 (1928).
275. H. Zanstra, Z. Astrophys. **2**, 1 (1931).

276. I. S. Bowen, Astrophys. Journ. 81, 1 (1935).
277. W. H. Wright, Publ. Lick Obs. **13**, 193 (1918).
278. W. H. Wright, Lick Obs. Bull. **17**, 1 (1934).
279. W. H. Wright, Publ. A. S. P. **46**, 280 (1934).
280. I. S. Bowen, Rev. Mod. Phys. 8, 55 (1936).
281. A. Rubinowicz, Z. Phys. **65**, 662 (1930).
282. H. Nagaoka u. T. Futagami, Proc. Imp. Acad. Tokyo **9**, 146 (1933).
283. J. C. McLennan, J. H. McLeod u. W. C. Quarrie, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 1 (1927).
284. J. C. McLennan u. H. J. C. Ireton, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 31 (1930).
285. M. Saha, Nature **121**, 418 (1928).
286. L. D. Huff u. W. V. Houston, Phys. Rev. **36**, 842 (1930).
287. A. Rubinowicz, Z. Phys. **29**, 817 (1928).
288. R. Frerichs u. J. S. Campbell, Phys. Rev. **36**, 1460 (1930).
289. A. Rubinowicz u. J. Blaton, „Die Quadrupolstrahlung" aus Ergebnisse d. exakt. Naturwiss., Bd. XI, S. 176. J. Springer, Berlin 1932.
290. J. C. Boyce, D. H. Menzel u. C. H. Payne, Proc. Nat. Acad. Amer. **19**, 581 (1933).
291. J. C. Boyce, Phys. Rev. **45**, 759 (1934).
292. J. Stark, Naturwiss. **17**, 568 (1929) u. Ann. Phys. (5) **4**, 607 (1930).
293. R. Becker, Z. Phys. **9**, 344 (1922).
294. R. Ladenburg, „Einfluß elektrischer Felder auf Spektrallinien (Starkeffekt)" aus Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., 2. Bd., 2. Hälfte, 2. Teil, S. 2231ff. F. Vieweg, Braunschweig 1929.
295. H. Bethe, „Quantenmechanik der Ein- und Zweielektronenprobleme" aus Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, Bd. XXIV, 1. Teil, S. 273ff. 2. Aufl. J. Springer, Berlin 1933.
296. E. Back, „Der Zeemaneffekt" aus Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 2. Bd., 2. Hälfte, 2. Teil, S. 1949ff. F. Vieweg, Braunschweig 1929.
297. St. S. Ballard u. H. E. White, Phys. Rev. **43**, 941 (1933).
298. H. Schüler u. J. E. Keyston, Z. Phys. **68**, 174 (1931).
299. G. Arvidsson, Nature **126**, 565 (1930).
300. H. Kallmann u. H. Schüler, „Hyperfeinstruktur und Atomkern" aus „Ergebnisse der exakt. Naturwiss.", Bd. 11, S. 134ff. J. Springer, Berlin 1932.
301. R. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398 (1930).
302. F. Paschen, Ann. Phys. **12**, 509 (1932).
303. J. Söderqvist, Z. Phys. **76**, 316 (1932).
304. B. Edlén, Z. Phys. **84**, 746 (1933).
305. D. Coster u. J. H. van der Tuuk, Z. Phys. **37**, 367 (1926).
306. A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873 (1931).
307. H. Beutler, Z. Phys. **86**, 710 (1933).
308. H. Beutler, Z. Phys. **87**, 19 (1933).
309. H. Beutler u. K. Guggenheimer, Z. Phys. **87**, 176 (1933).
310. H. Beutler u. K. Guggenheimer, Z. Phys. **87**, 188 (1933).

311. H. Beutler u. K. Guggenheimer, Z. Phys. 88, 25 (1934).
312. H. Beutler, Z. Phys. **91**, 131 (1934).
313. H. Beutler u. W. Demeter, Z. Phys. **91**, 202 (1934).
314. H. Beutler u. W. Demeter, Z. Phys. **91**, 218 (1934).
315. R. F. Bacher u. S. Goudsmit, „Atomic Energy States". McGraw-Hill Book Company, London und New York 1932.
316. R. C. Gibbs, Rev. Mod. Phys. **4**, 278 (1932).
317. E. A. Hylleraas, Z. Phys. **48**, 469 (1928).
318. E. A. Hylleraas, Z. Phys. **54**, 347 (1929).
319. E. A. Hylleraas, Naturwiss. **17**, 982 (1929).
320. E. A. Hylleraas, Z. Phys. **83**, 739 (1933).
321. E. A. Hylleraas, „Die Grundlagen der Quantenmechanik". Oslo 1932. Vid. Akad. Skv. I. M. N. Kl. **1932**, Nr. 6.
322. Th. Lyman, Nature **118**, 156 (1926).
323. Th. Lyman, Science **64**, 89 (1926).
324. K. R. Rao u. J. S. Badami, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 540 (1932).
325. T. Takamine u. T. Suga, Nature **137**, 827 (1936).
326. W. Tschulanowsky u. M. Mochnatkin, C. R. Leningrad **1**, 472 (1934).
327. B. Edlén u. A. Ericson, Nature **125**, 233 (1930).
328. H. G. Gale u. J. B. Hoag, Phys. Rev. **37**, 1703 (1931).
329. S. Werner, „Studier over spektroskopiske lyskilder". Kopenhagen 1927.
330. H. Schüler, Z. Phys. **42**, 487 (1927).
331. I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **28**, 256 (1926).
332. R. A. Sawyer, Naturwiss. **15**, 765 (1927).
333. F. R. Smith u. R. A. Sawyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **14**, 287 (1927).
334. I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 310 (1925).
335. I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 199 (1924).
336. B. Edlén, Z. Phys. **72**, 763 (1931).
337. A. Fowler u. E. W. H. Selwyn, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 34 (1928).
338. A. Fowler u. E. W. H. Selwyn, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 312 (1928).
339. I. S. Bowen, Phys. Rev. **38**, 128 (1931).
340. B. Edlén u. J. Stenman, Z. Phys. **66**, 328 (1930).
341. M. Siegbahn u. M. Söderman, Phys. Rev. **37**, 1703 (1931).
342. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **36**, 789 (1930).
343. A. Fowler u. L. J. Freeman, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 662 (1927).
344. I. S. Bowen, Phys. Rev. **34**, 334 (1929).
345. I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150 (1925).
346. B. Edlén, Nature **127**, 744 (1931).
347. I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **24**, 209 (1924).
348. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **29**, 923 (1927).
349. R. Frerichs, Phys. Rev. **34**, 1239 (1929).

350. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **37**, 160 (1931).
351. A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 476 (1926).
352. H. N. Russell, Phys. Rev. **31**, 27 (1928).
353. A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 317 (1928).
354. C. Mihul, Ann. de phys. **9**, 261 (1928).
355. L. J. Freeman, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 330 (1930).
356. B. Edlén, Z. Phys. **85**, 85 (1933).
357. I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **27**, 144 (1926).
358. K. Majumdar, Indian Journ. Phys. **4**, 359 (1930).
359. L. A. Turner, Phys. Rev. **32**, 727 (1928).
360. B. Edlén u. A. Ericson, C. R. **190**, 173 (1930).
361. A. A. Noyes u. A. O. Beckmann, Chem. Rev. **5**, 85 (1928).
362. Th. Lyman u. F. A. Saunders, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 92 (1926).
363. K. T. Compton, J. C. Boyce u. H. N. Russell, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 280 (1928).
364. K. T. Compton, J. C. Boyce u. H. N. Russell, Phys. Rev. **31**, 709 (1928).
365. V. v. Keussler, Z. Phys. **85**, 1 (1933).
366. J. C. Boyce, Phys. Rev. **46**, 378 (1934).
367. I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 967 (1928).
368. K. Majumdar u. G. R. Toshniwal, Nature **121**, 828 (1928).
369. S. Frisch, Z. Phys. **70**, 498 (1931).
370. J. E. Mack u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **35**, 299 (1930).
371. J. E. Mack u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **35**, 661 (1930).
372. J. Söderqvist, Z. Phys. **79**, 634 (1932).
373. B. B. Vauce, Phys. Rev. **41**, 480 (1932).
374. R. A. Sawyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 431 (1926).
375. N. Kremenewsky, Phys. Z. Sow. Un. **2**, 491 (1932).
376. Th. Lyman, Nature **114**, 641 (1924).
377. J. Söderqvist, Z. Phys. **76**, 756 (1932).
378. A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 422 (1929).
379. I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 34 (1928).
380. I. S. Bowen, Phys. Rev. **39**, 8 (1932).
381. I. S. Bowen, Phys. Rev. **39**, 551 (1932).
382. I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 749 (1927).
383. P. Quency, Journ. de phys. et le Rad. (6) **10**, 299 (1929).
384. I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **25**, 295 (1925).
385. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **23**, 766 (1924).
386. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **26**, 282 (1925).
387. J. J. Hopfield u. G. H. Dieke, Phys. Rev. **27**, 638 (1926).
388. I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 497 (1928).
389. S. B. Ingram, Phys. Rev. **32**, 172 (1928).
390. S. B. Ingram, Phys. Rev. **32**, 318 (1928).
391. R. Frerichs, Z. Phys. **80**, 150 (1933).
392. J. Gilles, C. R. **186**, 1109 (1928).
393. J. Gilles, C. R. **188**, 63 (1929).
394. J. Gilles, C. R. **188**, 320 (1929).

395. L. u. E. Bloch, C. R. 188, 160 (1929).
396. L. u. E. Bloch, Ann. de phys. (10) **12**, 5 (1929).
397. S. B. Ingram, Phys. Rev. **33**, 907 (1929).
398. P. Lacroute, C. R. **187**, 975 (1928).
399. L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397 (1926).
400. G. Vaudet, C. R. 185, 1270 (1927).
401. I. S. Bowen, Phys. Rev. **46**, 377 (1934).
402. B. Edlén, Z. Phys. **100**, 726 (1936).
403. F. A. Saunders, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 596 (1927).
404. J. H. Abbink u. H. B. Dorgelo, Z. Phys. **41**, 753 (1927).
405. J. C. Boyce, Phys. Rev. **49**, 351 (1936).
406. R. C. Gibbs u. H. E. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 448 (1926).
407. R. C. Gibbs u. H. E. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 675 (1926).
408. I. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 918 (1928).
409. T. L. de Bruin, Z. Phys. **53**, 658 (1929).
410. H. E. White, Phys. Rev. **33**, 538 (1929).
411. R. C. Gibbs u. H. E. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 598 (1926).
412. H. E. White, Phys. Rev. **33**, 672 (1929).
413. P. G. Kruger u. S. G. Weissberg, Phys. Rev. **29**, 426 (1927).
414. F. Paschen u. R. A. Sawyer, Ann. Phys. **84**, 1 (1927).
415. R. J. Lang, Nature **118**, 119 (1926).
416. H. N. Russell u. R. J. Lang, Astrophys. Journ. **66**, 13 (1927).
417. P. G. Kruger u. S. G. Weissberg, Phys. Rev. **46**, 336 (1934).
418. H. E. White, Phys. Rev. **33**, 1098 (1929).
419. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **29**, 359 (1927).
420. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **29**, 426 (1927).
421. H. E. White, Phys. Rev. **32**, 318 (1928).
422. H. E. White, Phys. Rev. **33**, 286 (1929).
423. H. E. White, Phys. Rev. **33**, 914 (1929).
424. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **29**, 606 (1927).
425. P. G. Kruger u. S. G. Weissberg, Phys. Rev. 48, 659 (1935).
426. H. T. Gilroy, Phys. Rev. **38**, 2217 (1931).
427. R. A. Sawyer, Nature **117**, 155 (1926).
428. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **29**, 917 (1927).
429. R. C. Gibbs u. H. E. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 525 (1927).
430. W. M. Cady, Phys. Rev. **43**, 322 (1933).
431. B. Edlén, Nature **137**, 531 (1936).
432. H. N. Russell, Astrophys. Journ. **66**, 233 (1927).
433. W. M. Cady, Phys. Rev. **43**, 214 (1933).
434. J. E. Mack, Phys. Rev. **33**, 1098 (1929).
435. J. E. Mack, Phys. Rev. **34**, 17 (1929).
436. P. G. Kruger u. W. E. Shoupp, Phys. Rev. **46**, 124 (1934).
437. A. C. Menzies, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 134 (1929).
438. R. J. Lang, Phys. Rev. **33**, 638 (1929).
439. A. C. Menzies, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 249 (1928).
440. R. J. Lang, Phys. Rev. **31**, 773 (1928).
441. P. G. Kruger, Phys. Rev. **33**, 1101 (1929).

442. P. G. Kruger, Phys. Rev. **34**, 1122 (1929).
443. A. G. Shenstone, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **235**, 145 (1936).
444. P. G. Kruger u. F. S. Cooper, Phys. Rev. **44**, 324 (1933).
445. R. W. Wood, Phil. Mag. (7) **2**, 611 (1926).
446. R. J. Lang, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 414 (1929).
447. L. u. E. Bloch, Ann. de phys. (11) **5**, 325 (1936).
448. R. A. Sawyer u. R. J. Lang, Phys. Rev. **34**, 712 (1929).
449. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **33**, 1097 (1929).
450. R. J. Lang, Phys. Rev. **30**, 762 (1927).
451. K. R. Rao, Proc. Phys. Soc. **39**, 150 (1927).
452. J. E. Mack, O. Laporte u. R. J. Lang, Phys. Rev. **31**, 748 (1928).
453. J. E. Mack, O. Laporte u. R. J. Lang, Phys. Rev. **31**, 1124 (1928).
454. R. J. Lang, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 32 (1928).
455. R. J. Lang, Phys. Rev. **33**, 1097 (1929).
456. R. J. Lang, Phys. Rev. **34**, 697 (1929).
457. P. G. Kruger u. W. E. Shoupp, Phys. Rev. **45**, 759 (1934).
458. K. R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 238 (1929).
459. C. W. Gartlein, Phys. Rev. **32**, 320 (1928).
460. K. R. Rao, Proc. Phys. Soc. **43**, 68 (1931).
461. P. Pathabhiramiah u. A. S. Rao, Indian Journ. Phys. **3**, 437 (1929).
462. R. J. Lang, Phys. Rev. **32**, 737 (1928).
463. K. R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 604 (1932).
464. R. A. Sawyer u. J. C. Humphreys, Phys. Rev. **31**, 1123 (1928).
465. R. A. Sawyer u. J. C. Humphreys, Phys. Rev. **32**, 583 (1928).
466. P. Quency, C. R. **189**, 158 (1929).
467. D. Borg u. J. E. Mack, Phys. Rev. **37**, 470 (1931).
468. P. Pathabhiramiah u. A. S. Rao, Z. Phys. **53**, 587 (1929).
469. S. G. Krishnamurty u. K. R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 56 (1935).
470. A. S. Rao, Z. Phys. **58**, 251 (1929).
471. K. R. Rao, Nature **126**, 568 (1930).
472. S. C. Deb, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 197 (1930).
473. L. B. Taylor, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 658 (1926).
474. P. K. Kichlu, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 658 (1926).
475. S. C. Deb u. A. K. Dutt, Z. Phys. **67**, 138 (1931).
476. J. C. Boyce, Phys. Rev. **47**, 718 (1935).
477. R. C. Gibbs u. H. E. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 551 (1926).
478. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **31**, 309 (1928).
479. G. R. Miller, O. Laporte u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **38**, 843 (1931).
480. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **31**, 520 (1928).
481. J. C. McLennan u. M. C. Ligget, Trans. Roy. Soc. Canada (Sect. III) (3) **20**, 377 (1926).
482. W. F. Meggers u. H. N. Russell, Bur. Stand. Journ. Res. **2**, 733 (1929).
483. A. Y. Eliason, Phys. Rev. **43**, 745 (1933).
484. C. C. Kiess u. H. K. Kiess, Bur. Stand. Journ. Res. **5**, 1205 (1930).
485. C. C. Kiess u. H. K. Kiess, Bur. Stand. Journ. Res. **6**, 621 (1931).
486. C. C. Kiess u. R. J. Lang, Bur. Stand. Journ. Res. **5**, 305 (1930).

487. R. J. Lang, Phys. Rev. **44**, 325 (1933).
488. M. W. Frawick, Phys. Rev. **43**, 1047 (1933).
489. A. G. Shenstone, Phys. Rev. **32**, 30 (1928).
490. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **32**, 318 (1928).
491. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **31**, 707 (1928).
492. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **31**, 776 (1928).
493. R. J. Lang u. R. A. Sawyer, Z. Phys. **71**, 453 (1931).
494. K. R. Rao, Proc. Phys. Soc. **39**, 161 (1927).
495. R. J. Lang, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 341 (1927).
496. K. R. Rao, A. L. Narayan u. A. S. Rao, Indian Journ. Phys. **2**, 477 (1928).
497. R. J. Lang, Phys. Rev. **35**, 445 (1930).
498. R. C. Gibbs u. A. M. Vieweg, Phys. Rev. **34**, 400 (1929).
499. R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **31**, 1124 (1928).
500. R. C. Gibbs u. H. E. White, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 345 (1928).
501. R. J. Lang u. E. H. Vertine, Phys. Rev. **42**, 233 (1932).
502. R. J. Lang, Phys. Rev. **39**, 538 (1932).
503. J. B. Green u. R. J. Lang, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 706 (1928).
504. J. B. Green u. R. J. Lang, Nature **122**, 242 (1928).
505. R. C. Gibbs u. A. M. Vieweg, Phys. Rev. **32**, 320 (1928).
506. G. K. Schoepfle, Phys. Rev. **40**, 1040 (1932).
507. G. K. Schoepfle, Phys. Rev. **43**, 742 (1933).
508. J. H. McLeod, Phys. Rev. **49**, 804 (1936).
509. J. H. Abbink u. H. B. Dorgelo, Physica **7**, 343 (1927).
510. J. C. Boyce, Phys. Rev. **49**, 730 (1936).
511. G. R. Miller, O. Laporte u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **39**, 458 (1932).
512. S. M. A. Fitzgerald u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **46**, 576 (1934).
513. H. N. Russell u. F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38 (1925).
514. J. S. Badami, Proc. Phys. Soc. **43**, 53 (1931).
515. R. J. Lang, Phys. Rev. **47**, 552 (1936).
516. R. J. Lang, Canadian Journ. Research (A) **14**, 1 (1935).
517. R. A. Sawyer u. K. Thomson, Phys. Rev. **38**, 2293 (1931).
518. J. C. McLennan, A. B. McLay u. F. M. Crawford, Trans. Roy. Soc. Canada (Sect. III) (3) **22**, 241 (1928).
519. K. R. Rao, A. L. Narayan u. A. S. Rao, Indian Journ. Phys. **2**, 467 (1928).
520. J. C. McLennan, A. B. McLay u. F. M. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 50 (1929).
521. P. Pathabhiramiah u. A. S. Rao, Indian Journ. Phys. **5**, 407 (1930).
522. K. R. Rao, Proc. Phys. Soc. **41**, 361 (1929).
523. S. Smith, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 878 (1928).
524. S. Smith, Phys. Rev. **34**, 393 (1929).
525. S. Smith, Phys. Rev. **36**, 1 (1930).
526. G. K. Schoepfle, Phys. Rev. **47**, 232 (1935).
527. J. C. McLennan, A. B. McLay u. F. M. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 579 (1930).
528. G. Arvidsson, Ann. Phys. (5) **12**, 787 (1932).

529. A. Kratzer, „Bandenspektren" aus Müller-Pouillet, 11. Aufl., 2. Bd., 2. Hälfte, 2. Teil, S. 1916ff. F. Vieweg, Braunschweig 1929.
530. W. Weizel, „Bandenspektren" aus Wien-Harms, Handb. d. Exper. Physik, Ergänzungswerk, Bd. I. Akadem. Verlags-Ges., Leipzig 1931.
531. H. Sponer, „Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme", II. Teil (Textband). J. Springer, Berlin 1936.
532. R. Frerichs, Die Physik, Bd. 3, S. 1ff. (1935).
533. H. Landolt u. R. Börnstein, „Physikalisch-Chemische Tabellen", 5. Aufl., 3. Ergänzungsband, herausgegeben von W. A. Roth u. K. Scheel. 2. Teil. Berlin 1935.
534. H. Sponer, „Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme", I. Teil (Tabellensammlung). J. Springer, Berlin 1935.
535. O. W. Richardson, „Molecular Hydrogen and its Spectrum". Yale University Press, New Haven 1934.
536. J. L. Nickerson, Phys. Rev. 47, 707 (1935).
537. R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. 68, 257 (1928).
538. Th. Lyman, Astrophys. Journ. 33, 105 (1911).
539. S. Werner, Proc. Roy. Soc. London (A) 113, 107 (1926).
540. T. Hori, Z. Phys. 44, 834 (1927).
541. G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, Nature 118, 592 (1926).
542. G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 28, 849 (1926).
543. G. H. Dieke u. A. Schaafsma, Z. Phys. 55, 164 (1929).
544. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 31, 918 (1928).
545. E. E. Witmer, Phys. Rev. 28, 1223 (1926).
546. H. Beutler, Z. Phys. 50, 581 (1928).
547. C. R. Jeppeson, Phys. Rev. 43, 214 (1933).
548. C. R. Jeppeson, Phys. Rev. 44, 165 (1933).
549. K. Mie u. H. Beutler, Naturwiss. 22, 419 (1934).
550. K. Mie u. H. Beutler, Z. Phys. 91, 475 (1934).
551. H. Beutler, Z. phys. Chem. (B) 27, 287 (1934).
552. H. Beutler, A. Deubner u. H. O. Jünger, Z. Phys. 98, 181 (1935).
553. H. Beutler, Z. phys. Chem. (B) 29, 315 (1935).
554. H. Beutler u. H. O. Jünger, Z. Phys. 100, 80 (1936).
555. J. L. Nickerson, Phys. Rev. 38, 1907 (1931).
556. W. Weizel, Z. Phys. 59, 320 (1930).
557. R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Nature 116, 15 (1925).
558. R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 26, 283 (1925).
559. R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 29, 356 (1927).
560. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 29, 356 (1927).
561. H. P. Knauss, Phys. Rev. 31, 918 (1928).
562. H. P. Knauss, Phys. Rev. 32, 417 (1928).
563. W. W. Watson u. Ph. G. Koontz, Phys. Rev. 45, 561 (1934).
564. W. W. Watson u. Ph. G. Koontz, Phys. Rev. 46, 32 (1934).
565. J. Kaplan u. L. D. Levanas, Phys. Rev. 46, 331 (1934).
566. H. O. Kneser, „Aktiver Stickstoff" aus Ergebnisse der exakt. Naturwiss., Bd. 8, S. 229ff. J. Springer, Berlin 1929.
567. G. Herzberg u. H. Sponer, Z. phys. Chem. (B) 26, 1 (1934).

568. S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73 (1926).
569. R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259 (1926).
570. V. M. Ellsworth u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **29**, 79 (1927).
571. A. S. Ganesam, Indian Journ. Phys. **3**, 95 (1928).
572. G. Collins u. W. C. Price, Phys. Rev. **48**, 714 (1935).
573. R. Ladenburg u. C. V. van Voorhis, Phys. Rev. **40**, 1018 (1932).
574. R. Ladenburg u. C. V. van Voorhis, Phys. Rev. **43**, 315 (1933).
575. St. Friberg, Z. Phys. **41**, 378 (1927).
576. C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 13 (1910).
577. C. Cuthbertson, Phil. Mag. **21**, 69 (1911).
578. W. Kronjäger, Z. Phys. **98**, 17 (1935).
579. C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 650 (1927).
580. R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **29**, 922 (1927).
581. J. Franck u. R. W. Wood, Phys. Rev. **45**, 667 (1934).
582. M. Kimura u. M. Miyanishi, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **10**, 33 (1929).
583. E. Oeser, Phys. Z. **35**, 215 (1934).
584. G. Herzberg, Trans. Faraday Soc. **27**, 359 (1931).
585. G. Herzberg u. G. Scheibe, Z. phys. Chem. (B) **7**, 390 (1930).
586. W. C. Price, Phys. Rev. **46**, 529 (1934).
587. S. C. Woo u. R. M. Badger, Phys. Rev. **39**, 932 (1932).
588. W. C. Price, Phys. Rev. **47**, 419 (1935).
589. R. S. Mullikan, Phys. Rev. **47**, 413 (1935).
590. G. R. Harrison u. A. B. F. Duncan, Phys. Rev. **49**, 211 (1936).
591. W. C. Price, Phys. Rev. **47**, 444 (1935).
592. H. Frölich, Z. Phys. **81**, 297 (1933).
593. A. Smakula, Z. Phys. **86**, 185 (1933).
594. R. W. Wood, Phys. Rev. **43**, 779 (1933).
595. G. Scheibe, Z. phys. Chem. (B) **5**, 355 (1929).
596. P. R. Gleason, Proc. Nat. Acad. Amer. **64**, 92 (1930).
597. A. H. Pfund, Phys. Rev. **31**, 315 (1928).
598. A. Smith, Phys. Rev. **44**, 520 (1933).
599. Th. Lyman, Phys. Rev. **40**, 578 (1932).
600. O. Glasser u. J. E. Beasley, Phys. Rev. **47**, 570 (1935).
601. H. M. O'Bryan, Phys. Rev. **38**, 32 (1931).
602. H. M. O'Bryan, Phys. Rev. **40**, 123 (1932).
603. H. M. O'Bryan, Phys. Rev. **44**, 952 (1933).
604. I. S. Bowen u. S. B. Ingram, Phys. Rev. **28**, 444 (1926).
605. C. V. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 395 (1931).
606. J. C. Boyce u. J. M. McImes, Nature **126**, 97 (1930).
607. J. C. Boyce u. J. M. McImes, Naturwiss. **18**, 719 (1930).
608. L. u. E. Bloch, C. R. **197**, 679 (1933).
609. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **38**, 2214 (1931).
610. P. G. Kruger u. F. S. Cooper, Phys. Rev. **44**, 826 (1933).
611. J. Söderqvist, Nova Acta Soc. Scient. Uppsala (IV) **9**, Nr. 7 (1934).
612. J. C. Boyce u. H. A. Robinson, Journ. Opt. Soc. Amer. **26**, 13 (1936).
613. J. C. Boyce u. C. A. Rieke, Phys. Rev. **47**, 653 (1935).

614. F. Paschen, Berl. Ber. **1929**, 662.
615. W. G. Penney, Phil. Mag. **9**, 661 (1930).
616. D. L. McAdam, Phys. Rev. **50**, 185 (1936).
617. W. E. Williams, Proc. Phys. Soc. **45**, 699 (1933).
618. R. L. Weber u. W. W. Watson, Journ. Opt. Soc. Amer. **26**, 307 (1936).
619. F. Paschen, „Serienspektren" aus Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik 2. Band, 3. Hälfte, S. 1856ff. (11. Aufl.). F. Vieweg, Braunschweig (1929).
620. F. Paschen, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **29**, 207 (1927).
621. F. Paschen, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **32**, 536 (1928).
622. G. v. Salis, Ann. Phys. (4) **76**, 145 (1925).
623. S. M. Naudé, Ann. Phys. (5) **3**, 1 (1929).
624. R. Frerichs, Ann. Phys. (4) **85**, 376 (1928).
625. Y. Takahashi, Ann. Phys. (5) **3**, 27 (1929).
626. Y. Takahashi, Ann. Phys. (5) **3**, 49 (1929).

## Verzeichnis der Tabellen

# Verzeichnis der Abbildungen

# Autorenregister